



Contribution à la caractérisation électrique et à la simulation numérique des cellules photovoltaïques silicium à hétérojonction

Raphaël Lachaume

► To cite this version:

Raphaël Lachaume. Contribution à la caractérisation électrique et à la simulation numérique des cellules photovoltaïques silicium à hétérojonction. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENT028 . tel-01186474

HAL Id: tel-01186474

<https://theses.hal.science/tel-01186474>

Submitted on 25 Aug 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano Electronique et Nano Technologies (NENT)**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Raphaël LACHAUME

Thèse dirigée par **Gilles REIMBOLD**

préparée au sein du **Laboratoire d'Électronique et des Technologies de l'Information (Leti)** du **Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA)** en collaboration avec l'**Institut National de l'Énergie Solaire (CEA-INES)** dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique et Traitement du Signal (EEATS)**

Contribution à la caractérisation électrique et à la simulation numérique des cellules photovoltaïques silicium à hétérojonction.

Thèse soutenue publiquement le **12 Mai 2014**,
devant le jury composé de :

Mme Anne KAMINSKI-CACHOPO

Professeur, IMEP-LAHC / Institut Polytechnique de Grenoble, Présidente

Mme Anne-Sophie CORDAN

Professeur, ICube / Télécom Physique Strasbourg, Rapporteur

M. Jean-Paul KLEIDER

Professeur, LGEP / Supélec / Paris, Rapporteur

M. Pere ROCA i CABARROCAS

Professeur, LPICM / Ecole Polytechnique / Paris, Examineur

M. Gilles REIMBOLD

Ingénieur, CEA-Leti Grenoble, Directeur de thèse

M. Xavier GARROS

Ingénieur, CEA-Leti Grenoble, Co-encadrant

Mme Delfina MUNOZ

Ingénieur, CEA-INES Chambéry, Membre invité

M. Pascal SCHEIBLIN

Ingénieur, CEA-Leti Grenoble, Co-encadrant, Membre invité



Remerciements

Je tiens d'abord à remercier le CEA pour avoir financé mes travaux, réalisés à la fois au Leti à Grenoble et à INES à Chambéry. C'est une grande satisfaction pour moi d'avoir pu mettre à profit les compétences très variées de ces deux instituts et d'avoir fait le lien entre leurs équipes respectives pendant ces trois années de thèse.

Je voudrais ensuite remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mes travaux. Il s'agit de mes deux rapporteurs : Anne-Sophie Cordan, professeur au Laboratoire Icube à Télécom Physique Strasbourg et Jean-Paul Kleider, directeur de recherche au Laboratoire de Génie Electrique de Paris ; mais également Anne Kaminski-Cachopo, professeur à l'IMEP LAHC à Grenoble, qui a présidé le jury, Delfina Muñoz, chef de l'équipe Hétérojonction au Laboratoire des Composants Photovoltaïques à INES, et enfin Pere Roca i Cabarrocas, directeur de recherche au Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces à l'école Polytechnique. Merci à eux pour l'intérêt porté à mon travail, mais aussi pour leurs questions et commentaires pertinents pendant la soutenance.

Avant d'aller plus loin, j'aimerais remercier mon directeur de thèse Gilles Reimbold, chef du Laboratoire de Caractérisation et Test Electriques (LCTE), qui m'a fait confiance pour mener ce travail et m'a grandement facilité l'accès aux moyens techniques du LCTE, où j'ai réalisé la majeure partie de mes mesures électriques. Je le remercie également pour sa patience et son regard critique. Je remercie bien sûr Xavier Garros et Pascal Scheiblin qui ont co-encadré cette thèse, mais j'aurai l'occasion de reparler d'eux dans les lignes qui suivent.

J'adresse ensuite un grand merci au Laboratoire de Simulation et de Modélisation (LSM) du Leti, dans lequel j'avais mon bureau principal, et qui m'a accueilli chaleureusement dès mon projet de fin d'études d'ingénieur en 2010. Merci, donc, au directeur de l'époque, Fabien Boulanger et à son successeur, Jean-Charles Barbé. En particulier, merci à Jean-Charles d'être resté très à l'écoute dès les premiers mois de ma thèse. Merci à tous mes collègues du LSM, avec qui j'ai apprécié partager nos activités scientifiques respectives très diverses, mais également de très bon moments de convivialité lors de la pause café rituelle du matin et des repas de midi à « H3 » ; je garde de très bons souvenirs de nos moments passés ensemble. J'adresse un merci spécial à quelques-uns. Merci à Pascal Scheiblin, qui a été beaucoup plus qu'un encadrant engagé, toujours disponible et de bon conseil. C'est un excellent collègue avec qui j'ai pris plaisir à travailler, mais aussi un pâtissier et bassiste hors pair dont j'ai été le plus grand fan au labo ! Merci à Pierrette Rivallin pour son implication au labo, en particulier pour avoir tenu le site intranet simulation ; merci encore pour sa gentillesse et son écoute mais aussi pour nos discussions passionnées sur les voyages et la nature. Merci à François de Crécy pour son aide précieuse pour concevoir et exploiter les plans de simulations mais également

pour sa gentillesse apaisante et ses conseils personnalisés en matière de sortie en montagne dans les alentours de Grenoble ! J'aurai souvent une pensée pour toi lors de mes ballades futures. Un grand merci à Estelle Brague pour son efficacité légendaire à gérer tous les aspects administratifs du laboratoire. Merci à tous les collègues permanents : Olga Cueto, Hélène Jacquinet, Marie-Anne Jaud, Marina Reyboz, Anne-Sophie Royer, Patrick Martin, Sébastien Martinie, François Triozon, Philippe Blaise, Gilles Le Carval. Mais la vie au laboratoire n'aurait bien sûr pas été aussi agréable sans mes collègues de bureau Alessandro Cresti, Hadrien Lepage et Imed Ben-Akkez ainsi que les autres post-doctorants ou doctorants : Mireille Lontsi Fomena, Tsanka Todorova, Julien Dura, Nicolas Pons, Quentin Hubert, Benoit Sklénard, Assawer Soussou, Sébastien Guarnay, Pierre Dorion, Santhosh Onkaraiah, Anouar Idrissi-Eloudrhiri et Anthony Payet.

Mes remerciements vont également aux collègues des autres laboratoires du Leti que j'ai côtoyés pendant ces quelques années. Au LCTE : merci à Xavier Garros pour son encadrement scientifique de qualité et pour m'avoir fait partager sa passion de la carac' élec' et du modelling, Denis Blachier, pour son aide précieuse sur le banc IPE, Fabienne Allain, Alain Toffoli, Giovanni Romano et Rabah Kies pour les nombreux tests électriques automatisés ; merci encore à Sylvain Baudot, Charles Leroux, Mickael Cassé, Jacques Cluzel, Patrick Grosgeorges et tous mes voisins de bancs de tests. Au Laboratoire des Composants Electroniques pour l'Energie (LC2E) : merci à Pierre Mur et Yveline Gobil qui m'ont apporté une aide précieuse pour l'élaboration de mes carnets de lots et le suivi de fabrication en salle blanche, mais aussi Thierry Salvetat, Julien Buckley et Cécilia Dupré ou encore Josiane Nguejio, à qui je souhaite une très bonne thèse ! Merci aux collègues du Département d'Optronique (DOPT) dont notamment Alexandre Ferron pour nos échanges au début de ma thèse à propos de la simulation avec l'outil Silvaco. Enfin, merci à la plateforme de Nano-Characterisation : Olivier Renault, Łukasz Borowik pour les mesures XPS et UPS et Denis Mariolle pour les mesures KFM.

Je remercie bien évidemment mes collègues de l'INES, qui m'ont accueilli quelques jours par semaine et avec qui j'ai beaucoup appris. Merci d'abord à Mathieu Baudrit, qui a guidé mes travaux au début de ma thèse. Merci ensuite à Delfina Muñoz qui m'a intégré à l'équipe HETérojonction, a suivi de près mes avancées après la mutation de Mathieu et m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie du Jury. Merci à toute l'équipe HET, notamment Jean Coignus, Julien Singer, Wilfried Favre, Anne-Sophie et Fabien Ozanne, Nathalie Nguyen, Renaud Varache, Anthony Vallat et aux collègues de l'open space : Lofti Bounaas, Silvia Martín de Nicolás, Silvain de Vecchi, Bertrand Paviet-Salomon, Florent Tanay, Adeline Lanterne, Jordi Veirman. Mes excuses à ceux que j'ai oubliés.

Ce travail de thèse a nécessité le concours de nombreuses personnes en salle blanche, au Leti ou à INES. J'ai pu suivre au plus près la fabrication de mes échantillons, et j'ai pu mesurer les efforts engagés par les équipes au quotidien pour faire avancer les lots malgré les soucis de terrain. J'ai donc ici l'occasion de remercier tous les techniciens et ingénieurs impliqués directement ou indirectement dans ce travail de thèse et que je n'ai pas cités ici. Je remercie en particulier : Guillaume Rodriguez pour les dépôts TCO, Pascal Besson pour le biseau d'oxyde, Barbara Glück pour la gravure TCO, Sylvie Favier pour les mesures XRD et Christophe Licitra pour les mesures optiques d'ellipsométrie.

Je salue aussi mes collègues et amis d'AITAP, association des jeunes chercheurs du

CEA Grenoble, que j'ai fréquentée dès le début de ma thèse et qui m'a permis de passer des moments inoubliables. Merci à mes aînés Karine, Matteo, Giorgio, Sihem alias Sissy, Martin, Diane, Malek, Benoît, Laurent, Alp, Carole, Santi... , qui m'ont accueilli dans l'asso puis dans le bureau, d'abord en tant que webmaster, puis en tant que trésorier. Merci Guillaume d'avoir relevé le défi de diriger l'asso avec Ema après Matteo et d'avoir perpétué cette bonne ambiance qui nous permettait de prendre avec humour les moments difficiles de la thèse. L'année de ton mandat restera dans les annales d'AITAP et dans nos têtes, avec l'organisation réussie d'événements ambitieux comme l'AG de la CJC avec le forum Recherche et Innovation à Minatec, ce voyage mythique à Londres avec ces visites à l'Imperial College et j'en passe. J'ai vraiment apprécié mon mandat en tant que trésorier à tes côtés, avec notre équipe de choc prête à relever tous les défis. Dans le désordre, merci Koce, Larissa, Ema, Alex, Dimitri que j'ai formé en tant que trésorier, Emilie, Heimanu qui a repris le flambeau après Guillaume, Benoit, Jacques, Pierre, Seb et Seb, ou encore les nombreux Sylvain, Kevin, Hubert, Lucia, Elvira, Santhosh, Mario, Clément, Alexis... et merci aux nouvelles générations de perpétuer nos valeurs d'accueil, de convivialité et de partage !

Ce séjour à Grenoble a été pour moi l'occasion de découvrir une région magnifique, avec ses paysages de montagne bouleversants et ses nombreuses activités sportives mais aussi d'y rencontrer des personnes exceptionnelles. Je pense particulièrement à toi, Larissa. Tu mériterais un paragraphe pour toi seule ! Tu m'étonneras toujours par tes talents de cuisinière gastronomique, d'oratrice scientifique, par ton analyse des choses ou ton ambition. Merci d'avoir été présente dans les moments difficiles. Bon courage pour la fin de ta thèse ! Mais je pense aussi à toi, Imed. Tu m'as suivi pendant toute ma période de rédaction de thèse, comme collègue de bureau, mais tu es aussi devenu un très bon ami, un frère comme tu dis, sur qui on peut toujours compter. Merci également à Alessandro et Francesca, mes amis italiens, qui m'ont initié aux fameuses sorties mycologiques du samedi matin et avec qui j'ai passé d'excellents moments amicaux, à déguster des mets italiens raffinés et à apprendre le goût du « vrai » café.

J'aimerais ajouter une mention pour mes amis de toujours, de Paris, Strasbourg ou d'ailleurs, comme mes chères 5/2 : Lisa et Nelly, Bruno, ou comme mon cher vieux Jérôme et ceux qui se reconnaîtront dans ces lignes. Bon courage Bruno pour la fin de ta rédaction. Mais je ne peux pas encore terminer ces remerciements sans citer ces personnes : Charlène, Florence, Cyril et ma chère Alexandra qui m'a fait de bons gâteaux pour mon pot de soutenance ! Merci à toi d'avoir lu et relu mon manuscrit pour rechercher les fautes ! Vous avez tous joué un rôle non négligeable dans cette thèse ; vous avez su me supporter et m'épauler quand j'en avais le plus besoin et ce, jusqu'au bout. Je vous dois beaucoup, merci !

Enfin, je conclurai ces quelques pages en remerciant de tout cœur ma famille pour son soutien éternel et indéfectible. En particulier, je remercie mon père et ma mère qui m'ont fait la surprise de pouvoir se libérer pour venir à ma soutenance. Merci Papa d'avoir tout relu et vérifié les calculs ! Merci Maman d'avoir passé tant de temps à me faire apprendre mes leçons à l'école primaire ! Tu vois, cela a porté ses fruits ! Je remercie aussi ma sœur, qui a toujours été de bon conseil, et qui m'a fait le plaisir de venir m'aider à organiser le pot de ma soutenance. Sans toi et tes fameuses pâtisseries dont on parle encore, ce pot n'aurait pas été aussi réussi !

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	vi
1 Introduction	1
1.1 Contexte énergétique	1
1.2 Principe de fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque . . .	3
1.3 Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonction	5
1.4 Objectifs de la thèse	7
2 Caractérisation et modélisation du silicium amorphe hydrogéné dopé p	9
Résumé du chapitre	9
2.1 Défauts dans le silicium amorphe hydrogéné	11
2.1.1 <i>Présentation du silicium amorphe hydrogéné</i>	11
2.1.1.1 Structure	11
2.1.1.2 Histoire	11
2.1.2 <i>Défauts intrinsèques</i>	12
2.1.2.1 Défauts de coordination	12
2.1.2.2 Concept d'énergie de corrélation	12
2.1.2.3 Densité d'états	14
2.1.2.4 Rôle de l'hydrogène	15
2.1.3 <i>Défauts induits par le dopage</i>	15
2.1.3.1 Problématique du dopage dans a-Si:H	15
2.1.3.2 Mécanisme de dopage	16
2.1.3.3 Mécanisme de formation des liaisons pendantes	18
2.2 Protocole expérimental et stratégie de simulation	21
2.2.1 <i>Théorie de la conduction dans a-Si:H</i>	21
2.2.1.1 Définition générale de la conductivité électrique	21
2.2.1.2 Conduction dans les états étendus	23
2.2.1.3 Hopping	24
2.2.1.4 Résumé des lieux et mécanismes de conduction dans a-Si:H .	25
2.2.2 <i>Technique de mesure de la conductivité</i>	27
2.2.2.1 Principe de la mesure	27
2.2.2.2 Limitations de la technique	28
2.2.2.3 Protocole expérimental	31
2.2.3 <i>Simulation de la conductivité</i>	32
2.2.3.1 Transport et électrostatique	33
2.2.3.2 Dopage	36
2.2.3.3 Défauts dans la bande interdite	36
2.2.3.4 Structure simulée et conditions limites	39

2.3	Résultats	41
2.3.1	<i>Influence du dopage et des défauts sur la conductivité</i>	41
2.3.1.1	Mesures de conductivité en fonction du dopage	42
2.3.1.2	Simulation de l'influence du dopage et des défauts sur l'électrostatique	43
2.3.1.3	Calibration des modèles de la simulation	47
2.3.2	<i>Influence du dépôt d'ITO sur la conductivité</i>	49
2.3.3	<i>Conductivité en fonction de l'épaisseur</i>	51
2.3.3.1	Résultats expérimentaux	52
2.3.3.2	Simulation	53
2.3.3.3	Bilan	56
	Conclusion du chapitre	57
3	Caractérisation du travail de sortie effectif de l'ITO	59
	Résumé du chapitre	59
3.1	Propriétés de l'ITO	61
3.1.1	<i>Présentation générale de l'ITO</i>	61
3.1.1.1	Quelles applications ?	61
3.1.1.2	Problématiques liées à son utilisation	61
3.1.2	<i>Structure cristalline et composition chimique</i>	61
3.1.3	<i>Propriétés électroniques</i>	63
3.1.3.1	Structure de bandes	63
3.1.3.2	Dopage	64
3.1.3.3	Conductivité et mobilité électronique	65
3.1.3.4	Travail de sortie effectif	66
3.1.4	<i>Propriétés optiques</i>	68
3.1.4.1	Origine de la transparence dans le visible	68
3.1.4.2	Caractérisation optique	69
3.2	Présentation et évaluation des techniques	70
3.2.1	<i>Méthodologie d'évaluation</i>	70
3.2.1.1	Techniques évaluées et objectifs	70
3.2.1.2	Dispositifs testés	71
3.2.1.3	Matériaux étudiés	72
3.2.2	<i>XPS/UPS</i>	73
3.2.2.1	Principe de mesure	73
3.2.2.2	Limitations	75
3.2.2.3	Analyse des résultats	75
3.2.3	<i>KFM</i>	78
3.2.3.1	Principe de mesure	78
3.2.3.2	Limitations	80
3.2.3.3	Analyse des résultats	80
3.2.4	<i>Analyse capacitive de diodes Schottky</i>	82
3.2.4.1	Principe d'extraction du travail de sortie	82
3.2.4.2	Influence des fuites de jonction et de la résistance série	84
3.2.4.3	Application à l'ITO standard	87
3.2.5	<i>Analyse des courants de diodes Schottky</i>	88
3.2.5.1	Méthodes d'extraction de hauteur de barrière	88
3.2.5.2	Application à l'ITO standard	93
3.2.6	<i>Analyse capacitive de structures Métal-Oxyde-Semiconducteur (MOS)</i>	97
3.2.6.1	Intérêt de la structure MOS	97

3.2.6.2	Modèle de la capacité MOS idéale	98
3.2.6.3	Principe d'extraction du travail de sortie de grille	101
3.2.6.4	Modèle réel de la capacité MOS	102
3.2.6.5	Correction des capacités parasites et de la résistance série	103
3.2.6.6	Dipôles et charges fixes	104
3.2.6.7	Extraction des états d'interface (Dit)	108
3.2.6.8	Application aux structures à grille ITO	110
3.2.7	<i>Analyse des courants de fuite de structures MOS</i>	116
3.2.7.1	Les courants de fuite de grille	116
3.2.7.2	Principe d'extraction	117
3.2.7.3	Application aux structures à grille ITO	117
3.2.8	<i>IPE sur capacité MOS</i>	119
3.2.8.1	Principe général	119
3.2.8.2	Modèle de la photoémission interne	119
3.2.8.3	Mise en œuvre expérimentale et application à l'ITO	126
Conclusion du chapitre		131
4	Variation du travail de sortie de l'ITO : effet de volume ou d'interface ?	135
	Résumé du chapitre	135
4.1	Influence du débit d'oxygène	137
4.1.1	<i>Définition des variantes expérimentales</i>	137
4.1.2	<i>Propriétés volumiques</i>	137
4.1.3	<i>Caractérisation de la surface des échantillons</i>	139
4.1.4	<i>Caractérisation de l'interface ITO/SiO₂</i>	140
4.1.5	<i>Caractérisation de l'interface ITO/c-Si</i>	142
4.1.6	<i>Bilan</i>	144
4.2	Influence d'une couche d'a-Si:H	145
4.2.1	<i>Structures de test imaginées</i>	145
4.2.2	<i>Modélisation</i>	146
4.2.2.1	Modélisation basse fréquence	146
4.2.2.2	Modélisation haute fréquence	147
4.2.2.3	Influence des défauts de volume des couches a-Si:H	148
4.2.3	<i>Mesures C(V)</i>	152
4.2.3.1	Mise en évidence d'un décalage de EWF	152
4.2.3.2	Discussion sur les origines possibles du décalage de EWF	154
4.2.4	<i>Mesures IPE</i>	157
4.2.4.1	Considérations théoriques	157
4.2.4.2	Résultats expérimentaux	159
4.2.5	<i>Bilan</i>	163
Conclusion du chapitre		165
5	Études d'optimisation de l'empilement ITO/a-Si:H des cellules HET de type n	167
	Résumé du chapitre	167
5.1	Caractéristiques I(V) d'une cellule photovoltaïque	169
5.1.1	<i>Modèle 2-diodes</i>	169
5.1.2	<i>Définition des facteurs de mérite</i>	170
5.1.3	<i>Influence des paramètres du modèle 2-diodes</i>	171
5.2	Modélisation des cellules HET de type n	173
5.2.1	<i>Considérations géométriques</i>	173

5.2.2	<i>Matériaux</i>	175
5.2.3	<i>Hétérojonction a-Si:H/c-Si</i>	175
5.2.4	<i>Contact TCO/a-Si:H</i>	178
5.3	Optimisation de l'épaisseur de la couche (p)a-Si:H	179
5.3.1	<i>Problématique expérimentale</i>	179
5.3.2	<i>Influence des défauts et du dopage effectif</i>	181
5.3.3	<i>Influence du contact TCO/a-Si:H</i>	184
5.4	Optimisation de la couche TCO	188
5.4.1	<i>Problématique expérimentale</i>	188
5.4.2	<i>Simulation de l'effet du travail de sortie sur les performances des cellules</i>	192
5.4.3	<i>Discussion des résultats d'intégration des TCOs en cellule</i>	195
	Conclusion du chapitre	199
	Conclusion générale	203
A	Paramètres utilisés dans les simulations	207
A.1	<i>Densité d'état dans la bande interdite d'a-Si:H</i>	207
A.2	<i>Tableaux de paramètres</i>	207
	Glossaire	213
	Liste des figures	215
	Liste des tableaux	231
	Bibliographie	233
	Publications de l'auteur	255

Introduction

1

1.1 Contexte énergétique

L'électricité est d'abord un vecteur de développement. Avec plus de 22GWh produits en 2011, l'électricité représente environ 18% de la consommation finale d'énergie dans le monde, comme en témoignent les données représentées figure 1.1 fournies par l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) [1]. D'autre part, on peut constater sur la figure 1.2 que sa production a plus que triplé entre 1973 et 2011 du fait de la croissance démographique mais surtout du fait du développement des pays émergents. La Terre compte aujourd'hui plus de 7.2 milliards d'êtres humains. Elle en comptera plus de 9.6 milliards en 2050 selon le scénario médian des Nations Unies [2]. Or, en 2011 l'AIE [3] estimait que plus de 1.3 milliard de personnes n'avaient pas accès à l'électricité et qu'il en restera encore plus d'un milliard en 2030; on prévoit donc une augmentation continue des besoins en électricité dans les prochaines décennies; des problématiques de disponibilité des ressources énergétiques et d'empreinte écologique s'imposent alors [4, 5].

Consommation mondiale d'énergie en 2011: 8 918 Mtep

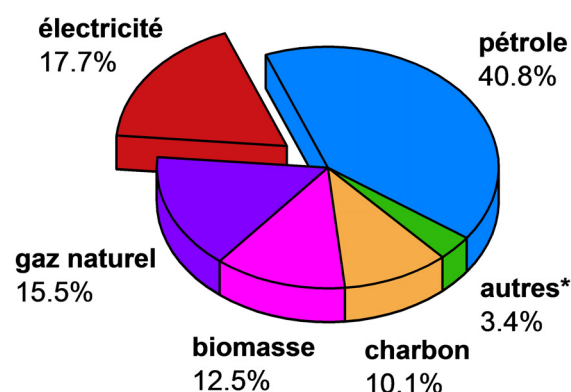


FIGURE 1.1 – Part de l'électricité dans la consommation finale d'énergie. Source : International Energy Agency - Key World Energy Statistics 2013 [1]. *autres : dont géothermie, éolien, solaire, chaleur. 1tep = 1 tonne équivalent pétrole. $1\text{Mtep} = 4.1868 \times 10^{16}\text{J} = 11.63\text{TWh}$.

L'électricité est ensuite un vecteur d'énergie. Elle peut être produite à partir de toutes les énergies primaires. Cependant, 68% de l'électricité produite en 2011 l'est essentiellement à partir de la combustion de ressources fossiles comme le charbon ou le gaz naturel (voir figure 1.2), ce qui représente une source importante d'émission de gaz

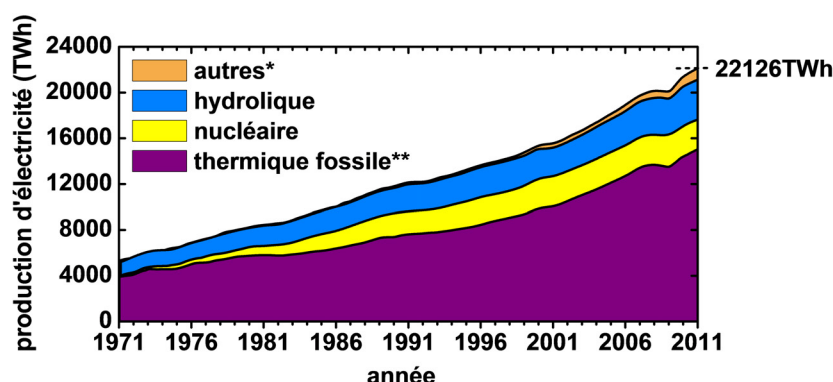


FIGURE 1.2 – Évolution des différentes filières de production d'électricité dans le Monde de 1971 à 2011. Source : International Energy Agency - Key World Energy Statistics 2013 [1]. *autres (4.5%) : dont géothermie, éolien, solaire, biomasse, chaleur. **thermique fossile : dont charbon (41.3%), gaz naturel (21.9%), pétrole (4.8%).

à effet de serre. Depuis les années 1970, le développement du nucléaire a certes permis d'apporter une solution pour décarboner la production d'électricité mais l'uranium, tout comme les ressources fossiles, n'est pas en quantité illimitée sur terre. Seules les énergies dites renouvelables sont des solutions pérennes. Ces dernières sont aussi très diversifiées ; on peut citer l'hydraulique, l'éolien, l'énergie des houles et des marées, la biomasse, la géothermie, ou encore le solaire thermodynamique à concentration et le solaire photovoltaïque [5]. Comme l'indique la figure 1.2, l'énergie hydraulique est la plus développée de toutes ; les autres énergies renouvelables ne représentent qu'environ 5% de la production mondiale. Devant ces enjeux énergétiques et environnementaux, la Commission Européenne a fixé des objectifs ambitieux : réduire les émissions de gaz à effet de serre de 20% par rapport aux niveaux d'émission de 1990 en portant la part des renouvelables à 20% en 2020 dans le bouquet énergétique européen et en diminuant la consommation d'énergie de 20% [6]. La Recherche a donc un rôle à jouer pour permettre aux états européens de remplir leurs objectifs en levant les verrous technologiques qui limitent aujourd'hui la progression des énergies renouvelables.

La limitation du développement des énergies renouvelables est principalement due à leurs coûts de production importants ainsi qu'à la difficulté de les intégrer aux réseaux électriques existants. Ces raisons sont notamment un frein pour le photovoltaïque : le Soleil est une ressource inépuisable d'énergie¹ mais intermittente et inégalement répartie sur le territoire². A ce propos, des solutions comme les réseaux électriques intelligents ou *Smart grids* [5, 9] sont en train d'émerger afin de gérer plus efficacement la distribution de l'électricité. Les coûts de production d'électricité d'origine photovoltaïque sont liés essentiellement au coût des installations et restent globalement élevés comparés au prix de l'électricité standard. En France, les tarifs de l'électricité sont maintenus assez bas du fait de la forte part d'énergie d'origine nucléaire ; la parité réseau³ est donc plus

1. En un peu plus d'une demi-heure, la Terre et son atmosphère reçoivent du Soleil une quantité d'énergie équivalente à la consommation mondiale d'énergie finale de l'année 2011 [7].

2. Chaque jour, chaque mètre carré de terre reçoit en moyenne 2 à 3kWh en Europe du nord contre 4 à 6kWh dans les régions méditerranéennes [8].

3. Cette parité réseau est atteinte pour un pays lorsque le coût de l'électricité d'origine photovoltaïque devient égal au prix moyen de l'électricité achetée sur le réseau électrique local.

difficile à atteindre⁴ par rapport à d'autres régions du monde où les taux d'ensoleillement et les tarifs de l'électricité sont plus élevés. Par ailleurs, la filière photovoltaïque a connu un essor considérable ces dernières années. En effet, de 2006 à fin 2010, l'installation massive de systèmes photovoltaïques sur les toits des particuliers a été soutenue par des tarifs de rachat avantageux financés par l'État [11]. La capacité de production de la France est ainsi passée d'une centaine de MW au début de l'année 2009 à plus de 1500MW deux ans plus tard [12]. Depuis 2012, le nombre de raccordements annuels au réseau a fortement chuté⁵ du fait de la nouvelle politique de rachat de l'électricité : les tarifs ont baissé de plus de 50% et continuent de décroître à mesure que l'on se rapproche de l'objectif fixé pour 2020 de 5400MW installés⁶ [11].

Au long terme, la pérennité de la filière photovoltaïque dépend beaucoup des politiques volontaristes mais aussi des efforts des recherches académiques et industrielles pour diminuer les coûts des installations. Réduire les coûts signifie notamment améliorer les rendements des équipements et réduire l'utilisation des matériaux coûteux ainsi que le nombre et la complexité des étapes de fabrication.

1.2 Principe de fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque

La cellule est l'élément de base d'un panneau photovoltaïque. C'est elle qui convertit l'énergie lumineuse des photons en énergie électrique par effet photoélectrique⁷.

Le principe général du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est décrit par le schéma de la figure 1.3. Les dispositifs classiques sont généralement constitués d'un matériau semiconducteur, comme le silicium, qui absorbe les photons de la lumière incidente (*absorbeur* ou *base*). Un semiconducteur est constitué d'une bande de valence et d'une bande de conduction, dans lesquelles circulent les porteurs de charges, respectivement positives (les trous) et négatives (les électrons). On définit alors la bande interdite E_G (ou *gap*) par la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence E_V et le bas de la bande de conduction E_C . Lorsque l'énergie des photons incidents $h\nu$ est supérieure à la bande interdite E_G du semiconducteur, un électron de la bande de valence est excité dans la bande de conduction, ce qui crée un trou : on dit qu'il y a *photogénération* de paires électron-trou. En conséquence, la concentration de porteurs dans les bandes d'énergie augmente. L'énergie absorbée en excès par rapport à E_G est perdue sous forme de chaleur par désexcitation des porteurs : c'est le processus de *thermalisation*. Ces porteurs photogénérés doivent ensuite se déplacer vers les contacts et être collectés, afin de générer un courant dans le circuit électrique connecté ; vu de l'extérieur de la cellule, les électrons proviennent du pôle négatif (n) et les trous du pôle positif (p). Pour réaliser cette séparation des porteurs, il est nécessaire que la structure du matériau soit dissymétrique. Il faut faire en sorte que les électrons (respectivement les trous) souhaitant circuler vers le côté p (respectivement le côté n) rencontrent une barrière. Concrètement, c'est un champ électrique au sein du matériau ou des interfaces, orienté de la zone n vers la zone p qui permet d'orienter le mouvement des porteurs. Par exemple, on peut

4. Un rapport de l'European Photovoltaic Industry Association (EPIA) [10] prévoit la généralisation de la parité réseau pour un grand nombre de pays européens avant 2020.

5. Le nombre de nouveaux raccordements au réseau a diminué de près de 40% en 2012 par rapport à 2011 et de 26% en 2013 par rapport à 2012.

6. La capacité cumulée des installations photovoltaïques en France est aujourd'hui de plus de 4300MW ; la production d'électricité résultante a été de 4.6TWh sur l'année 2013 soit environ 1% de la production totale d'électricité [12].

7. Ce dernier a été découvert par Antoine et Edmond Becquerel en 1839 mais c'est seulement au XX^e siècle que l'effet photoélectrique est expliqué, notamment par les travaux d'Albert Einstein, qui obtient alors le prix Nobel en 1921.

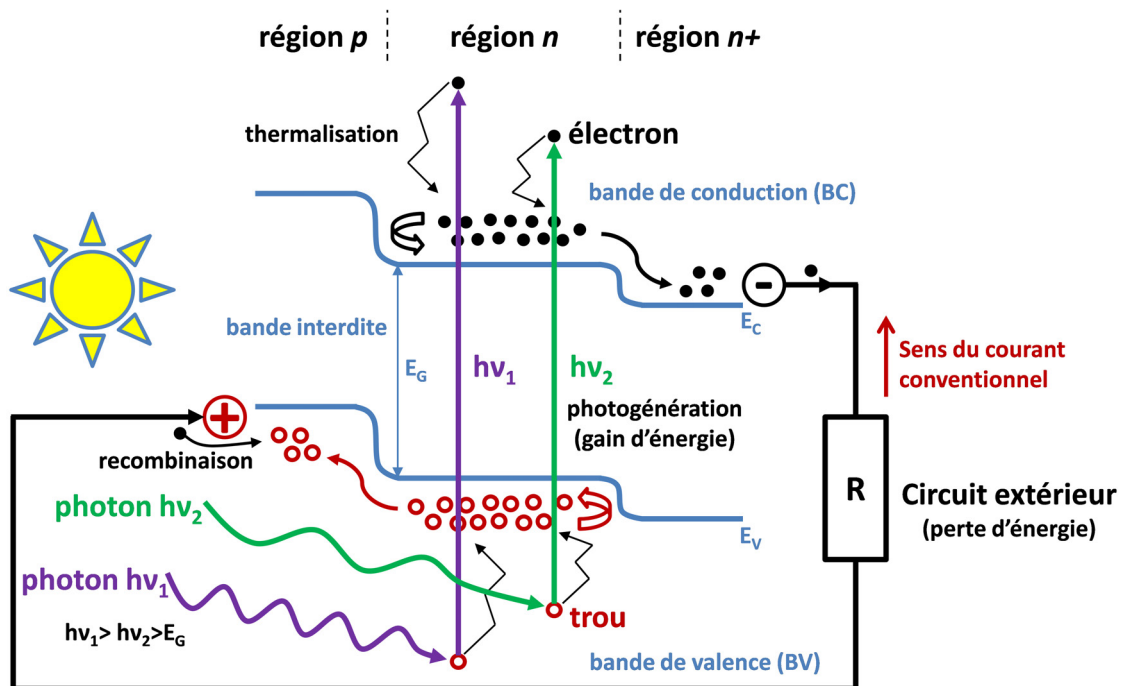


FIGURE 1.3 – Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

créer un tel champ électrique en réalisant une jonction p/n par dopage de la surface du semiconducteur, ou en réalisant une hétérojonction en associant deux matériaux de natures et de types différents [13, 14].

On quantifie le rendement d'une cellule par le rapport entre la puissance débitée et la puissance lumineuse incidente. Un certain nombre de pertes, d'origines optiques ou électriques, peuvent limiter la tension délivrée ou le courant débité par la cellule [14]. Les rendements sont alors d'autant plus élevés que :

1. les processus de photogénération sont nombreux et les pertes par thermalisation sont faibles,
2. la séparation et la collecte des porteurs est facilitée.

Le travail des technologues, ingénieurs et chercheurs qui conçoivent et fabriquent les cellules consiste alors à optimiser chacun de ces points. Donnons quelques exemples :

Pour maximiser la photogénération, il est nécessaire de réduire les pertes optiques dues à l'ombrage en optimisant la largeur des contacts métalliques ; il faut également limiter les pertes dues à la réflexion des photons en adaptant les épaisseurs et les indices optiques des matériaux. Pour augmenter les rendements, on peut aussi combiner des matériaux de gaps différents afin d'utiliser au mieux l'ensemble du spectre solaire et ainsi limiter les pertes par thermalisation.

Pour maximiser la collecte des porteurs, il est important de générer un champ électrique suffisant, en optimisant la structure de bandes et le dopage des matériaux ; mais il est également essentiel de réduire les pertes électriques dues aux recombinaisons des électrons avec les trous pendant leur transport. Pour cela, il faut maximiser la durée de vie des porteurs, en optimisant la qualité des matériaux et des interfaces, et ajuster les épaisseurs en conséquence.

Il existe plusieurs technologies de cellules, regroupées en filières, qui se distinguent par des matériaux et des procédés de fabrication différents. Les principales filières sont

synthétisées sur la figure 1.4 représentant l'évolution des records de rendements obtenus en laboratoire au cours des 38 dernières années.

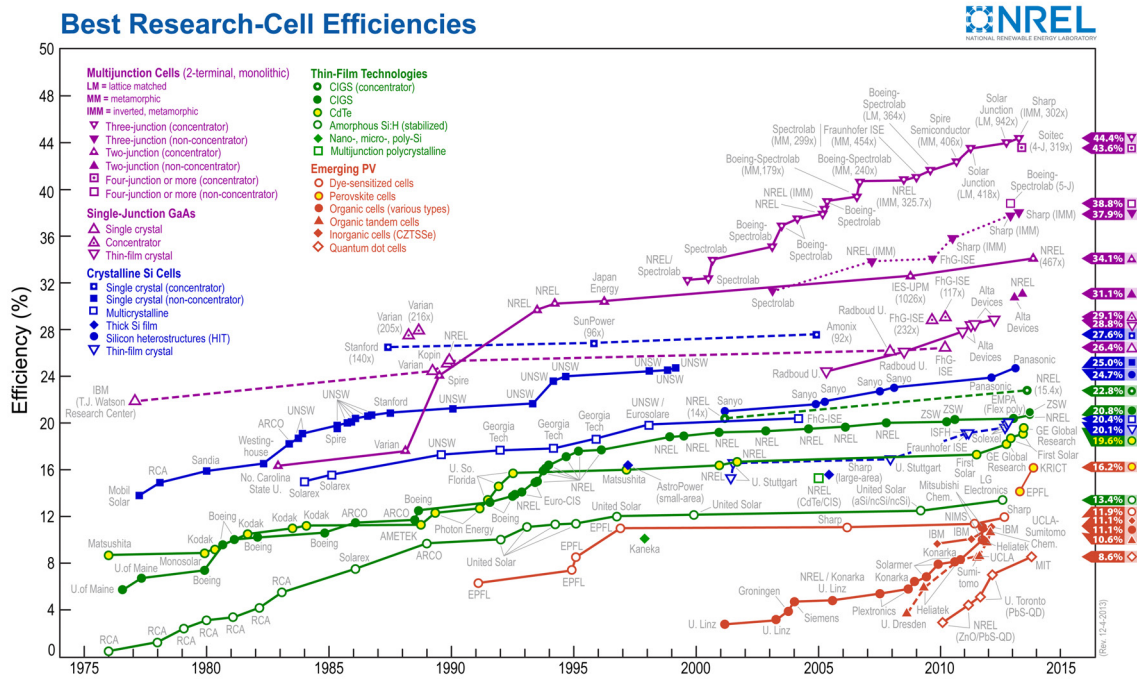


FIGURE 1.4 – Évolution des meilleurs rendements mondiaux de cellules photovoltaïques obtenus en laboratoire de 1976 à 2014 classés par filière : multijonctions, GaAs simple jonction, silicium cristallin, couches minces et technologies émergentes [15].

Le marché est actuellement dominé par la filière silicium cristallin (c-Si), qui représente plus de 85% des cellules fabriquées dans le monde [16]. Pour cause, le silicium est un matériau très abondant qui a bénéficié de nombreux développements grâce à l'industrie de l'électronique et qui, par son gap de 1.12eV, est bien adapté au spectre solaire [14]. Cela en fait un matériau de premier choix pour des cellules simple jonction.

1.3 Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonction

La structure d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction a-Si:H/c-Si (HET) est décrite par le schéma de la figure 1.5 (b). Le cœur de la cellule de type n est composé d'un substrat cristallin légèrement dopé au Phosphore d'une centaine de microns d'épaisseur : c'est la région utile de photogénération des porteurs. La surface de ce substrat est texturée, par attaque chimique, pour diminuer la réflexion de la cellule (non représentée sur le schéma). On fait ensuite croître de part et d'autre de la cellule des couches intrinsèques de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Ces dernières, déposées à basse température (180 – 220°C), ont d'excellentes propriétés de passivation de surface : elles permettent de réduire les pertes par recombinaison. Par leur structure de bande différente du silicium cristallin, elles forment également des hétérojonctions. En face avant et en face arrière, on rajoute une dizaine de nanomètres de couches d'a-Si:H dopées respectivement p et n afin de créer des effets de champ propices à la séparation des trous et des électrons photogénérés. On dépose ensuite une centaine de nanomètres de couches d'oxydes transparents conducteurs

(TCOs), comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), toujours à basse température. Ces dernières jouent le rôle d'antireflets et facilitent la conduction latérale des porteurs vers les électrodes, les couches d'a-Si:H étant faiblement conductrices. On réalise ensuite les électrodes métalliques. En face avant, les contacts prennent la forme d'un peigne métallique ; en face arrière, une simple couche de métal peut être déposée à basse température. Pour une revue détaillée des aspects technologiques liés au développement des HET, on pourra se référer à [17] et [18].

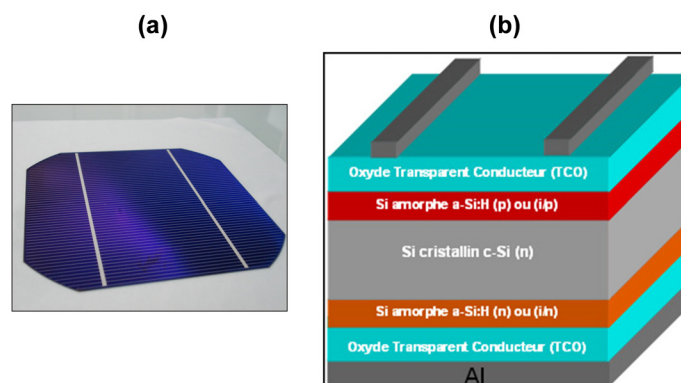


FIGURE 1.5 – Photographie d'une cellule HET réelle (a) et schéma 3D détaillant l'empilement de matériaux qui la compose (b). La texturation de surface n'est pas représentée sur le schéma.

Parmi les diverses technologies, les cellules HET sont particulièrement prometteuses. Le record de rendement obtenu en laboratoire pour ces dernières est actuellement de 24.7%⁸, détenu par Panasonic [22]. Comme on peut le constater sur la figure 1.4, la technologie HET a rattrapé le record mondial de 25% détenu par l'Université de New South Wales (UNSW) en Australie depuis 1999, avec la technologie homojonction PERL (Passivated Emitter Rear Locally diffused cell) sur substrat silicium monocristallin [23, 24]. Cette dernière nécessite néanmoins de nombreuses et complexes étapes de fabrication, ce qui la rend assez coûteuse. La technologie HET permet un meilleur compromis entre le coût de fabrication et les performances grâce à la combinaison des avantages des couches minces et du silicium cristallin ; en outre, elle est compatible avec les procédés industriels. On donne ci-dessous les principaux avantages des HET par rapport aux cellules classiques à homojonction [17] :

- Possibilité d'atteindre de hauts rendements avec des cellules de grande surface ($\sim 150\text{cm}^2$).
- Très bons niveaux de passivation, ce qui permet de réduire l'épaisseur des substrats et donc de limiter l'utilisation des matières premières.
- Compatibilité des procédés basse température avec l'utilisation de substrats minces, ce qui limite notamment le taux de casse.
- Utilisation de procédés matures et relativement simples, issus de l'industrie des écrans plats (transistors en couches minces (TFT), écrans à cristaux liquides (LCD)...).
- Structure symétrique qui permet leur utilisation dans des modules bifaces.

Le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) investit notamment depuis 2006 dans la Recherche et le Développement de cellules basées sur ce principe : les activités de R&D ainsi que la fabrication des cellules sont menées à l'Institut National de l'Énergie Solaire (INES) ; le Laboratoire d'Électronique et des Technologies

8. La limite théorique de rendement pour les cellules silicium se situe autour de 28 – 30% [14, 19–21] ; une limite plus « réaliste » de 27% a été proposée par [20].

de l'Information (Leti), en support, apporte des compétences spécifiques du domaine de la microélectronique. Les cellules HET de l'INES affichent aujourd'hui des rendements de 20% en moyenne en production et des rendements supérieurs à 22% en R&D pour des surfaces supérieures à 100cm^2 [25–29], les plaçant parmi les meilleures dans le monde.

1.4 Objectifs de la thèse

Pour optimiser les cellules HET et lever des verrous technologiques, il est nécessaire de bien comprendre leur fonctionnement. Cela passe notamment par l'identification des mécanismes physiques qui régissent les performances des cellules. Or, les HET possèdent une structure de bandes assez complexe, comme en témoigne le schéma de la figure 1.6. Pour être collectées, les paires électron-trou photogénérées dans le substrat (n)c-Si doivent surmonter de nombreux obstacles sans se recombinier, dont certains sont repérés par des numéros dans le diagramme de bandes de la figure 1.6 :

1. défauts cristallins du substrat c-Si,
2. pièges à l'interface a-Si:H/c-Si (Dit),
3. pièges dans le volume des couches dopées d'a-Si:H,
4. barrières de potentiel défavorables pour les trous en face avant et pour les électrons en face arrière, aux interfaces a-Si:H/c-Si,
5. barrière de potentiel défavorable pour les trous à l'interface ITO/(p)a-Si:H.

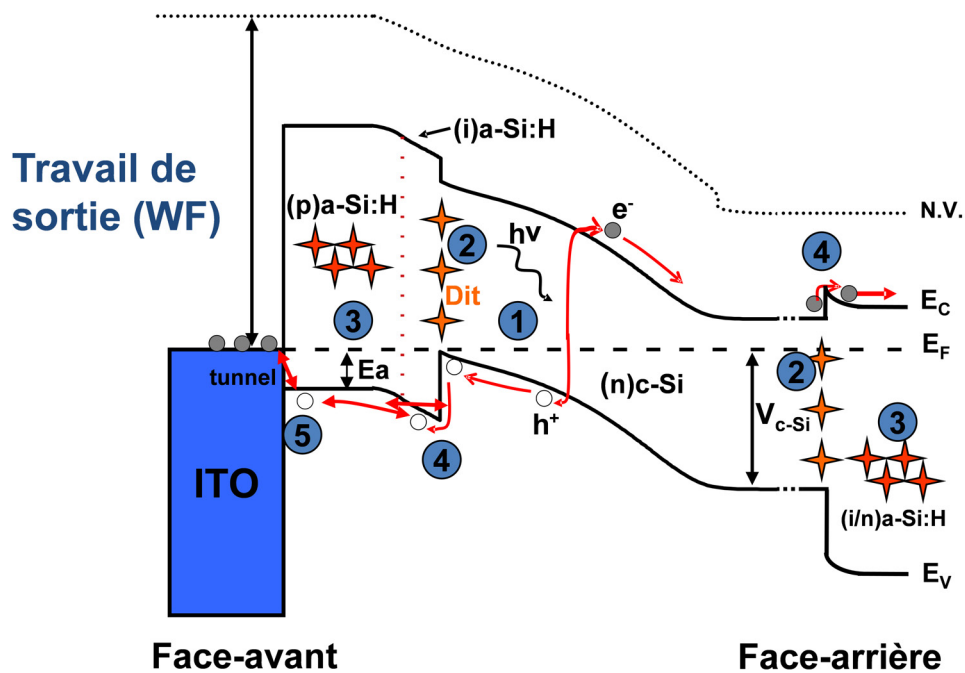


FIGURE 1.6 – Diagramme de bandes schématisé d'une cellule HET. N.V. : Niveau du Vide ; E_F : niveau de Fermi ; $h\nu$: énergie d'un photon incident ; E_A : énergie d'activation ; V_{c-Si} : différence de potentiel dans le substrat. Les étoiles représentent des défauts ou des pièges ; les flèches symbolisent le déplacement des porteurs de charge.

Les outils de simulation numérique peuvent se révéler utiles, en complément de la caractérisation des matériaux et des interfaces, pour étudier l'influence des différents paramètres sur les performances des cellules. Cependant, étant donné le nombre et la complexité des effets, la modélisation des matériaux et des mécanismes en jeu n'est pas

triviale et a ses limites. Il est donc aujourd'hui toujours indispensable de réaliser de nombreux lots de cellules pour optimiser les rendements.

L'objectif de cette thèse est de contribuer de façon originale à la caractérisation et à la simulation de ces cellules, en conjuguant les compétences des deux laboratoires que sont le Leti et l'INES. Ces travaux se focalisent notamment sur l'étude de la face avant de la cellule de type n , composée d'un empilement ITO/(p)a-Si:H/(i)a-Si:H. Voici quelques problématiques qui ont motivé notre travail :

1. Les couches nanométriques d'a-Si:H sont très défectueuses : comment modéliser ces défauts de façon simple et efficace ? Quels sont leurs effets sur le fonctionnement de la cellule ?
2. Connaître le travail de sortie de l'ITO est une première étape pour comprendre l'alignement des bandes avec la couche dopée d'a-Si:H. De plus, l'ITO est souvent considéré comme un métal, mais c'est avant tout un semiconducteur dégénéré : quelles techniques sont réellement adaptées à l'extraction de son travail de sortie ?
3. Le travail de sortie des TCOs est-il vraiment un paramètre essentiel à optimiser ? Sur quels facteurs de mérite a-t-il une influence ?
4. La simulation numérique peut-elle expliquer les résultats expérimentaux de cellules réelles ?

Nous tâcherons d'y répondre dans la suite de ce manuscrit, qui se compose de 4 autres chapitres. Le chapitre 2 est consacré à l'étude des propriétés des couches a-Si:H de type p , sur la base d'une étude bibliographique, de caractérisations de conductivité et de simulations numériques. Les chapitres 3 et 4 présentent en détail notre évaluation des techniques de caractérisation du travail de sortie de l'ITO ainsi que les problématiques associées. Enfin, le chapitre 5 se focalise sur la compréhension de l'influence des propriétés de l'interface ITO/(p)a-Si:H sur les performances des cellules HET ; nous y confronterons les résultats des chapitres précédents avec des mesures complémentaires et des simulations numériques de cellules.

Caractérisation et modélisation du silicium amorphe hydrogéné dopé p

2

Résumé du chapitre

Ce chapitre présente une méthodologie d'étude des propriétés électriques des couches de silicium amorphe hydrogéné par caractérisation et modélisation. On exposera d'abord un état de l'art de la modélisation des défauts de volume dans a-Si:H, puis on présentera la technique de mesure de conductivité en fonction de la température qui permet d'extraire en routine un paramètre essentiel pour l'optimisation des couches épaisses de silicium amorphe : l'énergie d'activation (E_A). Après avoir expliqué l'effet du dopage et des défauts sur l'électrostatique d'une couche unique d'a-Si:H, on donnera une procédure permettant de calibrer la valeur de E_A par simulation numérique. On évaluera ensuite les limites de cette méthodologie, notamment pour caractériser et modéliser les fines couches de l'ordre de la dizaine de nanomètres présentes dans les cellules photovoltaïques à hétérojonction a-Si:H/c-Si (HET). Surtout, on verra comment les contacts métalliques peuvent jouer un rôle prépondérant sur l' E_A déterminée grâce à la simulation des résistances de contact.

SOMMAIRE

Résumé du chapitre	9
2.1 Défauts dans le silicium amorphe hydrogéné	11
2.1.1 <i>Présentation du silicium amorphe hydrogéné</i>	11
2.1.2 <i>Défauts intrinsèques</i>	12
2.1.3 <i>Défauts induits par le dopage</i>	15
2.2 Protocole expérimental et stratégie de simulation	21
2.2.1 <i>Théorie de la conduction dans a-Si:H</i>	21
2.2.2 <i>Technique de mesure de la conductivité</i>	27
2.2.3 <i>Simulation de la conductivité</i>	32
2.3 Résultats	41
2.3.1 <i>Influence du dopage et des défauts sur la conductivité</i>	41
2.3.2 <i>Influence du dépôt d'ITO sur la conductivité</i>	49
2.3.3 <i>Conductivité en fonction de l'épaisseur</i>	51
Conclusion du chapitre	57

2.1 Défauts dans le silicium amorphe hydrogéné

2.1.1 Présentation du silicium amorphe hydrogéné

2.1.1.1 Structure

Contrairement au silicium cristallin (c-Si) qui possède un réseau périodique, le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est un arrangement aléatoire d'atomes de Silicium et d'Hydrogène, comme schématisé figure 2.1. Cette structure, non figée, lui confère une structure de bande particulière, des propriétés électroniques dégradées par rapport au c-Si, ainsi que des propriétés méta-stables [30]. Cette métastabilité se traduit par exemple par une modification de l'équilibre de formation des défauts sous illumination (effet *Staebler-Wronski* [31]). Malgré cela, les dispositifs à base d'a-Si:H affichent des performances acceptables pour un grand nombre d'applications dont celle des cellules solaires. De plus, les dépôts en couche mince peuvent être réalisés sur de grandes surfaces et à faible température, ce qui permet de réduire les budgets thermiques et les coûts de fabrication.

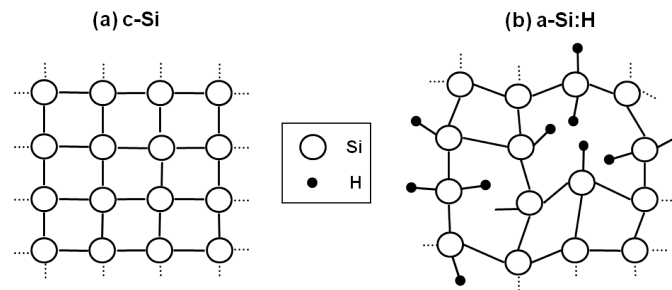


FIGURE 2.1 – Représentation de la structure atomique du silicium cristallin (a) et du silicium amorphe hydrogéné (b).

2.1.1.2 Histoire

L'intérêt pour les semiconducteurs amorphes est apparu avec la Xérographie, inventée en 1938, et surtout à partir des années 1950 avec la fabrication en 1956 du premier copieur fonctionnel à base de matériaux chalcogènes [30].

Les premières couches d'a-Si:H étaient déposées par pulvérisation ou évaporation et n'étaient pas hydrogénées. Des nouvelles techniques de dépôt utilisant la décomposition chimique du silane (SiH_4), permettant ainsi l'incorporation de l'hydrogène, apparaissent à la fin des années 1960 avec les travaux de Chittick *et al.* [32]. Ce matériau hydrogéné contient moins de défauts, présente des propriétés photoconductrices intéressantes et peut être dopé en incorporant des gaz tels que la phosphine (PH_3) ou le diborane (B_2H_6) dans la chambre de dépôt. Cependant, c'est seulement en 1975 avec les travaux de Spear et Le Comber [33] que le dopage substitutionnel est démontré et contrôlé. Dès lors, les études sur ce matériau se sont multipliées et les premiers dispositifs fonctionnels à base d'a-Si:H ont commencé à voir le jour. Notamment en 1976, Carlson et Wronski [34] furent parmi les premiers à fabriquer des cellules solaires *n-i-p* à base d'a-Si:H, utilisées quelques années plus tard par Sanyo dans les calculatrices. Les premiers rendements n'étaient que de 2 – 3% mais ont rapidement progressé pour atteindre 12 – 14% en 1989 [30]. D'autres applications sont envisagées pour les couches d'a-Si:H : transistors en couches minces (TFT), imageurs, scanners optiques, écrans à cristaux liquides (LCD) [35]. Enfin, c'est au cours des années 1990 [36] que les propriétés de passivation

de surface d'a-Si:H ont été exploitées dans les cellules solaires HET. Aujourd'hui, a-Si:H est principalement déposé en utilisant les techniques de dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma (PECVD) ou assistés par fil chaud (HWCVD) qui permettent de contrôler la micro-structure, le contenu en Hydrogène ainsi que le dopage de la couche [37–39].

2.1.2 Défauts intrinsèques

2.1.2.1 Défauts de coordination

La notion de défaut est différente dans un matériau amorphe et dans un cristal (voir figure 2.2). Un défaut cristallin se définit par toute rupture de la périodicité du réseau. C'est le cas lorsqu'un atome est vacant ou en position interstitielle par exemple. Dans a-Si:H, on parle plus généralement de défaut de coordination. Il s'agit d'un atome de Silicium ayant un excès ou un défaut de liaisons covalentes. Ces défauts sont inhérents au caractère désordonné du matériau et ont des signatures particulières dans la bande interdite. Ils sont classés par indice de coordination (i), correspondant à l'écart en nombre de liaisons par rapport à la coordination du Silicium tétravalent ($Si_{(4)}$) :

- $i = -2$ ($Si_{(2)}$) : Lacune double (*Divacancy*)
- $i = -1$ ($Si_{(3)}$) : Liaison pendante (*Dangling Bond*)
- $i = 0$ ($Si_{(4)}$) : Liaison faible (*Weak Bond*)
- $i = 1$ ($Si_{(5)}$) : Liaison flottante (*Floating Bond*)

Malgré des avis variés dans la littérature, les défauts de coordination prépondérants dans les couches d'a-Si:H intrinsèques mesurées par la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE) [40] semblent être les liaisons pendantes [41, 42].

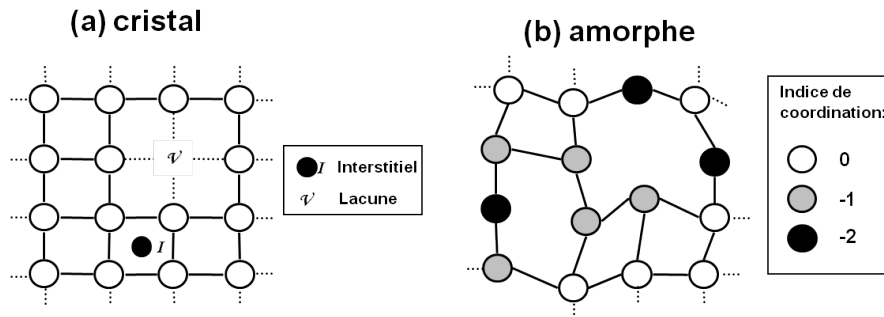


FIGURE 2.2 – Illustration de la notion de défaut dans c-Si (a) et dans a-Si (b).

2.1.2.2 Concept d'énergie de corrélation

D'après le principe d'exclusion de Pauli, un état électronique peut contenir jusqu'à deux électrons au maximum, ce qui signifie qu'un état localisé dans la bande interdite, correspondant à un défaut D , a trois états de charge possibles en fonction de la position du niveau de Fermi, équivalent au potentiel électrochimique des électrons. Par exemple, dans le cas de la liaison pendante, l'état neutre D^0 est occupé par un électron célibataire, l'état vide d'électron correspond à un défaut chargé positivement D^+ et l'état doublement occupé sera chargé négativement D^- . Cependant, du fait de l'interaction électron-électron, les niveaux énergétiques correspondant aux états D^0 et D^- sont séparés d'une certaine quantité d'énergie U appelée énergie de corrélation définie par la relation 2.1.

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - W_r \quad (2.1)$$

Le premier terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne : e est la charge de l'électron, ϵ la permittivité diélectrique relative, ϵ_0 la permittivité diélectrique dans le vide et r est le rayon effectif séparant les deux électrons. Le deuxième terme, W_r , est l'énergie de relaxation, traduisant la possibilité qu'un changement de configuration des liaisons se produise lors de l'ajout d'un électron supplémentaire.

Si $|U| \ll kT$ l'occupation des états peut être simplement décrite par la statistique de Fermi [13]. Dans ce cas les états sont doublement occupés en-dessous de E_F et vides au-dessus. On peut trouver des états simplement occupés dans une gamme d'énergie environ égale à $E_F \pm kT$. Cependant, $|U|$ est très supérieure à kT dans le cas d'a-Si:H : l'occupation des états ne peut plus être aussi simplement décrite. Une autre particularité des défauts vient du signe de U qui peut théoriquement être négatif ou positif. Cela a des conséquences non négligeables sur l'équilibre des défauts représenté par l'équation 2.2.

$$2D^0 = D^+ + D^- \quad (2.2)$$

On définit le premier niveau énergétique E_{d1} correspondant aux états D^+ ou D^0 et le deuxième niveau $E_{d2} = E_{d1} + U$ correspondant à l'état D^- . Si U est positive, E_{d1} se situe plus bas en énergie que E_{d2} et inversement. L'état de charge des défauts dépend de la position du niveau de Fermi et est également représenté sur la figure 2.3. Dans le cas $U > 0$, E_F peut se situer dans les trois régions énergétiques délimitées par E_{d1} et E_{d2} : les trois états de charges sont possibles. Cependant, si $U < 0$ alors E_F se retrouve par construction bloqué entre les niveaux E_{d1} et E_{d2} [30, 43] ; les états D^+ et D^- cohabitent. On verra par la suite, en 2.1.3.2, que ce dernier cas représente bien le comportement de E_F dans un échantillon dopé, où les dopants et les liaisons pendantes jouent un rôle qui peut s'apparenter à celui de défauts à énergie de corrélation négative [30, 44].

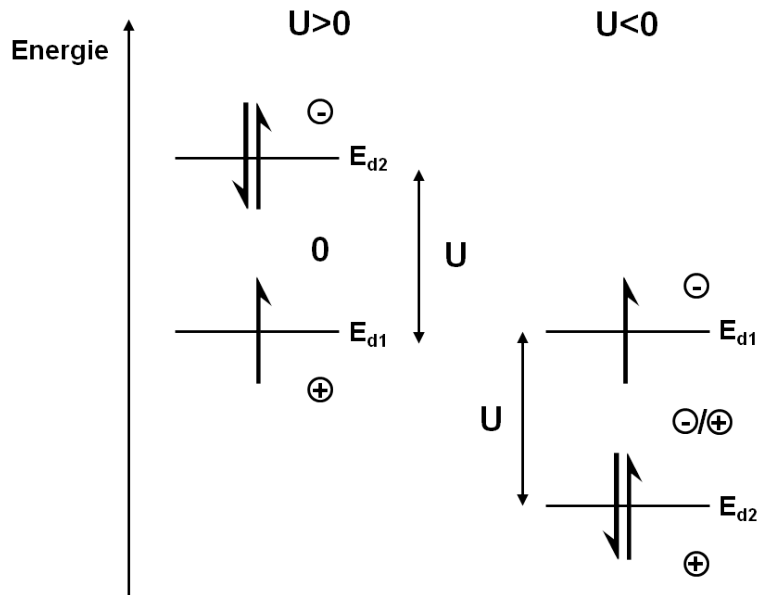


FIGURE 2.3 – Représentation des niveaux énergétiques E_{d1} et E_{d2} dans les cas d'énergie de corrélation positive et négative. Il est également indiqué l'état de charge lorsque le niveau de Fermi se trouve dans une des 3 zones énergétiques délimitées par E_{d1} et E_{d2} .

Le calcul théorique de U est délicat, notamment du fait de l'évaluation difficile de r

ainsi que de ε à cause de la forte localisation des fonctions d'onde [30, 45]. Quant à la valeur expérimentale de U dans le cas des liaisons pendantes d'a-Si:H, elle est estimée à $U \sim 0.3 \pm 0.1\text{eV}$ [46] et serait donc positive. L'existence d'une énergie de corrélation négative est cependant parfois défendue par certains auteurs [45, 47, 48].

2.1.2.3 Densité d'états

Dans un cristal, la présence d'une bande de conduction et de valence nettement séparées par une bande interdite est conditionnée par la périodicité du réseau [13] et résulte du couplage des orbitales atomiques *s* et *p* des atomes de Silicium formant des liaisons covalentes. Dans le cas du silicium amorphe, on considère que sa structure est suffisamment ordonnée localement, sur quelques nanomètres, et proche de celle du silicium cristallin pour lui attribuer une bande de valence (BV) et une bande de conduction (BC) [30]. Cependant, les bandes d'énergie ne peuvent plus être décrites par des relations de dispersion $E(\mathbf{k})$. Le désordre à longue distance qui caractérise sa structure est responsable de la localisation des fonctions d'ondes dans l'espace. D'après la théorie [49] de la localisation, dont les fondements résident dans un article publié par Anderson en 1958, lorsque le désordre dépasse un certain seuil, les fonctions d'onde des électrons perdent leur cohérence de phase d'un atome à l'autre, si bien que la conduction via ces états est nulle à 0 K. Ces états, répartis dans la bande interdite du matériau, sont dits *localisés* en opposition aux états *étendus* des bandes de conduction ou de valence. Les états étendus sont séparés des états localisés par le *bord de mobilité*. La figure 2.4 résume les principales différences distinguant la densité d'états du silicium cristallin et celle du silicium amorphe hydrogéné. Parmi les états localisés dans le gap, on distingue :

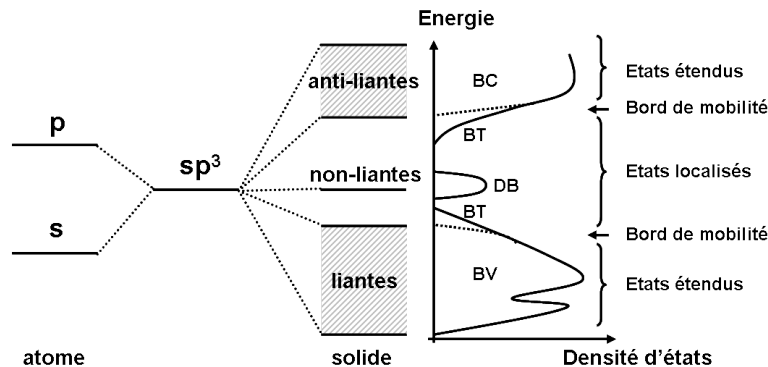


FIGURE 2.4 – Représentation schématique de l'orbitale moléculaire du Silicium et de la densité d'états résultante pour a-Si:H (traits pleins) en comparaison avec la densité d'états du c-Si (traits pointillés).

- **Les queues de bandes ou *band tails* (BT) :** États faiblement localisés correspondant aux liaisons faibles Si–Si. Ces défauts sont liés aux fluctuations des longueurs et des angles des liaisons covalentes Si–Si par rapport à la configuration cristalline. Ces états sont présents à l'intérieur du gap dans le prolongement des bandes de conduction et de valence. On les appelle des *queues de bandes exponentielles* à cause de leur forme typique [30] (voir annexe A) .
- **Les liaisons pendantes ou *dangling bonds* (DB) :** États fortement localisés et situés au centre du gap liés à la rupture des liaisons faibles. Comme expliqué précédemment, ces dernières sont les défauts de coordination prépondérants dans a-Si:H [41, 42], d'indice -1 et d'énergie de corrélation positive. Ces défauts sont amphotères c'est-à-dire qu'ils peuvent avoir trois états de charge. Ils sont généralement représentés par des gaussiennes dans la bande interdite (voir annexe A).

2.1.2.4 Rôle de l'hydrogène

L'Hydrogène incorporé passive une grande partie des liaisons pendantes, via l'équilibre suivant :



D est le symbole introduit pour désigner la liaison pendante portée par un atome de Silicium en coordination 3 ($Si_{(3)}$). Un a-Si:H non dopé en possède en général moins de 10^{16}cm^{-3} [46]. L'hydrogène contribue également à réduire le désordre et à diminuer la largeur des queues de bandes. Cependant, pour certaines conditions de dépôt, l'hydrogène peut aussi casser des liaisons. En réalité, il existe un équilibre de rupture des liaisons faibles Si-Si et de formation de liaisons pendantes assisté par l'Hydrogène : c'est la base du modèle de réservoir de défauts (DPM) [50].

2.1.3 Défauts induits par le dopage

2.1.3.1 Problématique du dopage dans a-Si:H

Le dopage dans le silicium cristallin consiste à insérer des impuretés de la colonne III (accepteurs) ou V (donneurs) de la classification périodique en substitution des atomes du réseau [13]. D'après la règle de l'octet, ces impuretés devraient adopter préférentiellement une coordination 3 ou 5. Cependant, la structure cristalline les contraint à adopter la même coordination que le système hôte, à savoir 4 pour le silicium cristallin. Par conséquent, à température ambiante, les dopants donneurs (accepteurs) s'ionisent et fournissent chacun un électron (trou) supplémentaire à la bande de conduction (valence) du silicium comme schématisé figure 2.5. On dit alors que les dopants sont actifs.

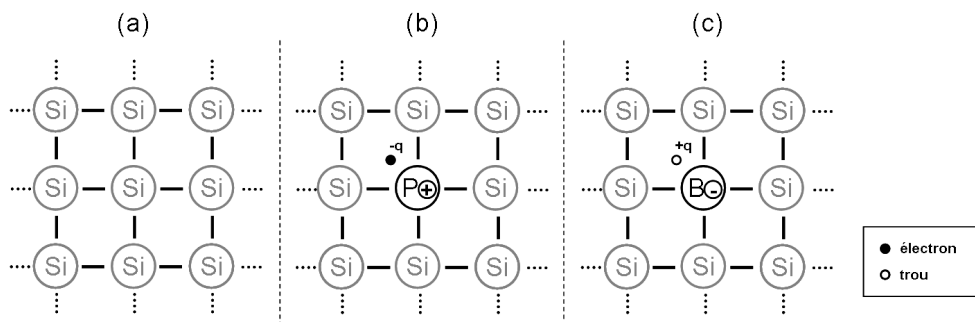


FIGURE 2.5 – Représentation simplifiée du mécanisme de dopage dans le silicium cristallin. Trois cas sont représentés : (a) Silicium non dopé, (b) dopage n au Phosphore, (c) dopage p au Bore.

Dans une structure amorphe la configuration dopante 4 n'est pas la plus énergétiquement favorable, par conséquent elle n'est pas stable. Il a donc longtemps été pensé que le dopage était impossible, autrement dit, que les dopants insérés étaient inactifs [46, 51]. Cependant, Spear et Le Comber [33] ont montré expérimentalement qu'il était possible de moduler la conductivité du silicium amorphe hydrogéné sur plusieurs ordres de grandeur en introduisant des gaz dopants pendant le dépôt : ces résultats sont reproduits sur la figure 2.6. Comme on le verra par la suite, cette modulation de la conductivité s'explique par le rapprochement du niveau de Fermi de la bande de conduction pour un dopage n et de la bande de valence pour un dopage p et donc par un dopage effectif du matériau. Il est important de noter que même si le dopage est possible dans a-Si:H, il est très peu efficace. Par exemple, les mesures de spectrométrie de masse à

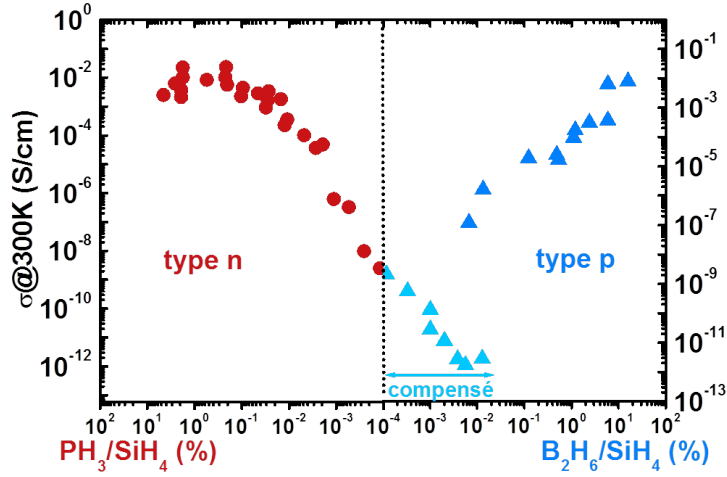


FIGURE 2.6 – Variation expérimentale de la conductivité à température ambiante d'échantillons d'a-Si:H dopés n ou p en fonction des ratios débits gaz dopants / débit de silane. Les données sont extraites de la référence [52]. Les matériaux obtenus pour les faibles débits de B_2H_6 sont de type compensé, terme inspiré par la continuité des courbes entre les domaines PH_3 et B_2H_6 .

ionisation secondaire (SIMS) donnent des concentrations d'atomes dopants supérieures à 10^{21}cm^{-3} [39] mais une très faible proportion est active. Dans la littérature l'efficacité de dopage η_{DOP} est définie grâce à la relation 2.4, où N_3 est la quantité totale de dopants en coordination 3 et N_4 en coordination 4 [30].

$$\eta_{DOP} = \frac{N_4}{N_3 + N_4} \quad (2.4)$$

L'efficacité généralement constatée du dopage η_{DOP} n'excède pas 1% et diminue d'autant plus que l'on essaie de doper le matériau. Les 99% restants sont non actifs, augmentent le désordre et réduisent davantage la mobilité des porteurs. Il faut également préciser que la concentration de porteurs libres n'est pas égale à la concentration de dopants actifs : elle est même généralement très faible devant N_4 : la majorité des porteurs libérés par les dopants sont piégés par les liaisons pendantes [46].

En règle générale, les forts dopages n ou p provoquent l'augmentation de la densité des défauts à l'intérieur de la bande interdite d'a-Si:H [46, 51, 53–56]. On parle donc de défauts induits par le dopage. Mais il est important de remarquer que les micro-dopages p , qui compensent le caractère intrinsèquement n des couches d'a-Si:H (voir figure 2.6), provoquent une diminution de la densité de défauts profonds [53]. Ces phénomènes peuvent en fait s'expliquer par une modification de l'équilibre de création des liaisons pendantes par le dopage [50], comme on le verra par la suite.

2.1.3.2 Mécanisme de dopage

Des mécanismes ont été trouvés afin d'expliquer la possibilité du dopage substitutionnel dans a-Si:H [44, 46, 51, 55]. Street [51] propose un modèle en 1982 dans lequel la formation de sites de dopants actifs est rendu possible par la création de liaisons pendantes additionnelles. La figure 2.7 représente les configurations chimiques possibles du Bore dans a-Si:H. La configuration B_4^0 , ne peut exister car des configurations plus basses en énergie sont possibles et donc plus stables : il s'agit des configurations $B_4^- + Si_3^+$ et

B_3^0 . Seule la première donne lieu à un dopage effectif, c'est-à-dire à un rapprochement de E_F de la bande de valence.

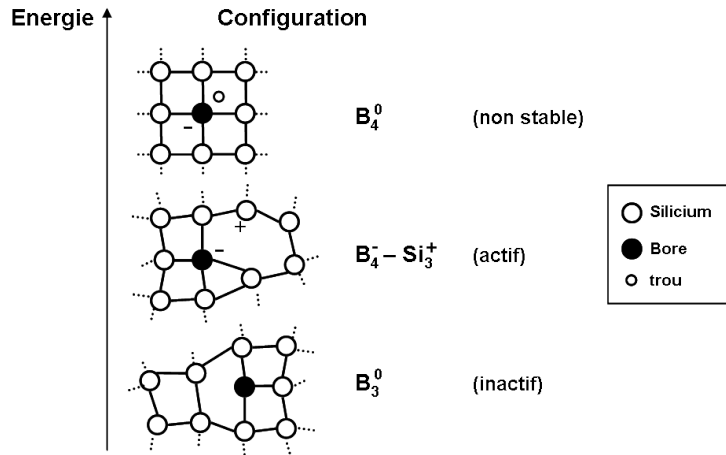


FIGURE 2.7 – Exemples de configurations non-stable, active et inactive d'un atome dopant de Bore dans a-Si. Schéma inspiré de [57].

Les équations 2.5 et 2.6 résument le mécanisme de dopage substitutionnel respectivement dans le cas d'un dopage phosphore ou d'un dopage bore.



Street montre aussi qu'en appliquant la loi d'action des masses à l'une des équations précédentes, l'efficacité du dopage η_{DOP} définie précédemment varie comme $N^{-1/2}$, N étant le nombre de dopants insérés :

$$K = \frac{N_{P_4^+} N_{Si_3^-}}{N_{P_3^0} N_{Si_4^0}} \quad (2.7)$$

K est la constante de réaction associée à l'équation 2.5. Étant donnée la faible efficacité du dopage dans a-Si:H on peut écrire : $N_{P_4^+} \ll N_{P_3^0}$ et $N = N_{P_3^0} + N_{P_4^+} \sim N_{P_3^0}$. De plus, d'après le mécanisme de dopage, on a $N_{P_4^+} = N_{Si_3^-}$ alors :

$$\eta_{DOP} \sim \frac{N_{P_4^+}}{N_{P_3^0}} = \frac{\sqrt{K N_{P_3^0} N_{Si_4^0}}}{N_{P_3^0}} \propto N_{P_3^0}^{-1/2} \quad (2.8)$$

En 1984 et 1985, Robertson [44, 57] reprend le modèle de Street alors appelé modèle du transfert de valence (DVAP) et explique la limitation du dopage dans a-Si:H en considérant le couple [dopant-liaison pendante] comme ayant une énergie de corrélation négative. Un dopant substitutionnel n'existe en fait que sous sa forme ionique dans a-Si:H : P_4^+ pour le phosphore et B_4^- pour le bore. En référence à 2.1.2.2, on comprend alors que dans ce cas, E_F est coincé entre les niveaux énergétiques des dopants et des liaisons pendantes, l'empêchant par conséquent de s'approcher de la bande de conduction dans le cas d'un dopage n , ou de valence dans le cas d'un dopage p .

Fait particulier, la compensation du dopage dans a-Si:H – c'est-à-dire le fait d'incorporer des dopants de type p dans des couches initialement dopées n – a pour conséquence de diminuer le nombre de liaisons pendantes, comme l'explique l'équation bi-

lan 2.9. Ces résultats sont en parfait accord avec les diverses mesures de densité d'états en fonction du dopage [53, 54, 56].



Plus tard, Müller *et al.* [55] étend le modèle de Street en exposant le principe que les charges apportées par les dopants provoquent un réarrangement des liaisons, et notamment jouent sur l'équilibre de conversion des liaisons faibles en liaisons pendantes. Ce principe sera repris dans le DPM, qui sera présenté ensuite.

La figure 2.8 résume l'effet du dopage sur la densité d'états à l'intérieur du gap des couches d'a-Si:H. Il n'est pas possible de voir le niveau de Fermi rentrer dans les bandes car il est coincé entre les états introduits par les dopants situés dans les queues de bandes et les liaisons pendantes situées à l'intérieur du gap. A noter que les formes de densité d'états qui y figurent sont purement schématiques mais sont toutefois en accord avec les prédictions des calculs du DPM.

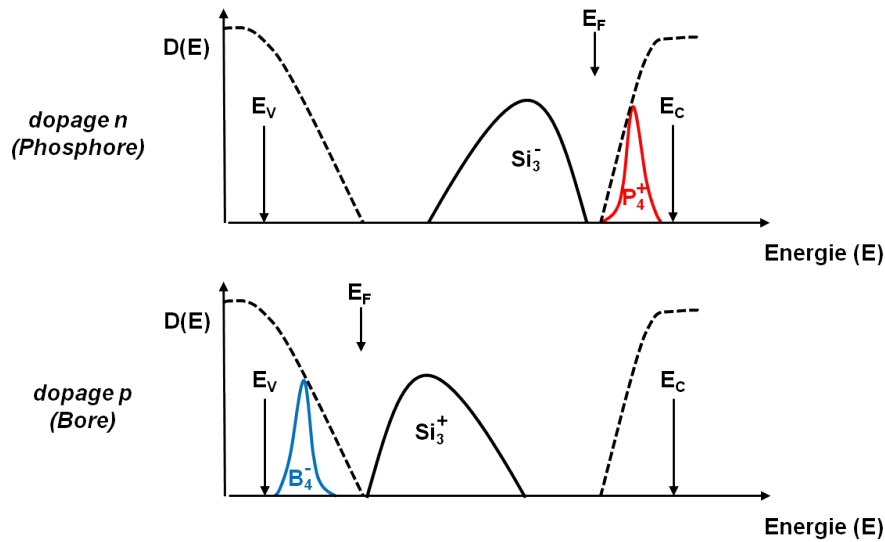


FIGURE 2.8 – Représentation de l'évolution des états des défauts dans la bande interdite des couches d'a-Si:H pour différents dopages [44].

En résumé, même si la majorité des dopants adopte une coordination 3 et est donc inactive, il est possible de doper a-Si:H ; l'efficacité du dopage reste néanmoins très limitée à cause d'un mécanisme d'auto-compensation du dopage par la création de liaisons pendantes supplémentaires.

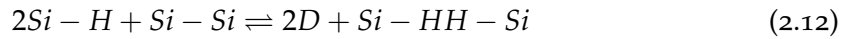
2.1.3.3 Mécanisme de formation des liaisons pendantes

Comme expliqué précédemment, la densité d'états dans la bande interdite des couches d'a-Si:H est composée principalement des queues de bandes, dues aux liaisons faibles Si-Si et des liaisons pendantes. Le mécanisme de formation de ces dernières fait intervenir des équilibres chimiques de rupture et de formation des liaisons faibles Si-Si [50, 58-60]. Les travaux de Powell et Deane font l'état des modèles existants et améliorent notamment le DPM, très largement utilisé par la suite pour modéliser l'évolution des propriétés de recombinaison en fonction de la position du niveau de Fermi dans a-Si:H.

L'équation 2.10 représente un équilibre simple, ne faisant pas intervenir l'Hydrogène :



Dans a-Si:H, l'hydrogène, mobile, doit être pris en compte dans les équilibres chimiques. Les liaisons faibles $Si - Si$ peuvent réagir avec une ou deux liaisons pendantes passivées $Si - H$ pour former respectivement une ou deux liaisons pendantes D comme le résument les équations 2.11 et 2.12. Les espèces $Si - HD$ et $Si - HH - Si$ résultent respectivement de l'hydrogénation simple et double des liaisons $Si - Si$:



En appliquant une loi d'action des masses à chacune de ces hypothèses d'équilibres chimiques, Powell et Deane déterminent les densités d'états $D(E)$ résultantes. $D(E)$ dépend notamment du mécanisme prépondérant (2.11 ou 2.12), de la concentration en Hydrogène, de la température, de la taille du réservoir de défauts, i.e. de la taille de la queue de bande de valence, mais surtout du niveau de Fermi. Ce dernier peut varier au sein d'une couche d'a-Si:H, notamment au niveau des interfaces, comme on le verra dans la suite du chapitre. Les énergies de formation des liaisons pendantes ne sont pas toutes identiques mais adoptent une répartition dans la bande interdite qui dépend de E_F : on obtient alors une densité d'états différente pour chaque type de dopage. La densité d'états est figée après le dépôt du matériau tant que la température reste en-dessous de la température caractéristique T^* de la couche appelée température de verre ou *freeze-in temperature* en anglais et qui est de l'ordre de 500K [50].

La figure 2.9 montre les différentes densités d'états dans la bande interdite du silicium amorphe hydrogéné à l'équilibre et en fonction du dopage, comme présenté dans [50]. Pour obtenir la répartition en énergie des états chargés ou neutres D^+ , D^0 et D^- à partir de la densité d'états $D(E)$, il suffit de multiplier cette dernière respectivement par les probabilités d'occupation des états amphotères f^+ , f^0 et f^- [61]. D'après les calculs de Powell et Deane [50], a-Si:H intrinsèque possède une densité équivalente de liaisons positivement et négativement chargées. Celle-ci est relativement faible, de l'ordre de 10^{15} à 10^{16}cm^{-3} . En revanche, Lorsque E_F se rapproche des bandes, la quantité de défauts augmente pour atteindre des concentrations de l'ordre de 10^{19}cm^{-3} . Dans un matériau de type n , les états majoritaires sont chargés négativement et situés dans la partie inférieure de la bande interdite. Inversement, dans le matériau de type p , les liaisons pendantes sont en majorité chargées positivement et sont réparties dans la partie supérieure de la bande interdite. Les tendances prédites par ce modèle sont en accord avec les mécanismes de dopage présentés précédemment.

La densité d'états amphotères peut-être convertie en densité effective à un électron en faisant intervenir des transitions mono-électroniques [50], on peut alors revenir à une description plus classique, que l'on appellera *modèle standard* dans la suite du chapitre. En effet, chaque état de la figure 2.9 peut subir une transition électronique le déplaçant d'une quantité d'énergie U_{eff} . Chaque gaussienne D^+ , D^0 et D^- peut alors être divisée en deux gaussiennes représentant les transitions mono-électroniques $+/0$ et $0/-$ et séparées en énergie par $U_{eff} > 0$, ce qui fait au total six composantes dans la bande interdite. Pour les couches dopées, on peut simplifier le schéma en ne considérant que les deux gaussiennes les plus importantes, c'est-à-dire correspondant aux transitions $+/0$ et $0/-$ du type de défaut prépondérant. Il n'est *a priori* pas possible de faire cette simplification lorsque les densités de défauts chargés ou neutres sont du même ordre

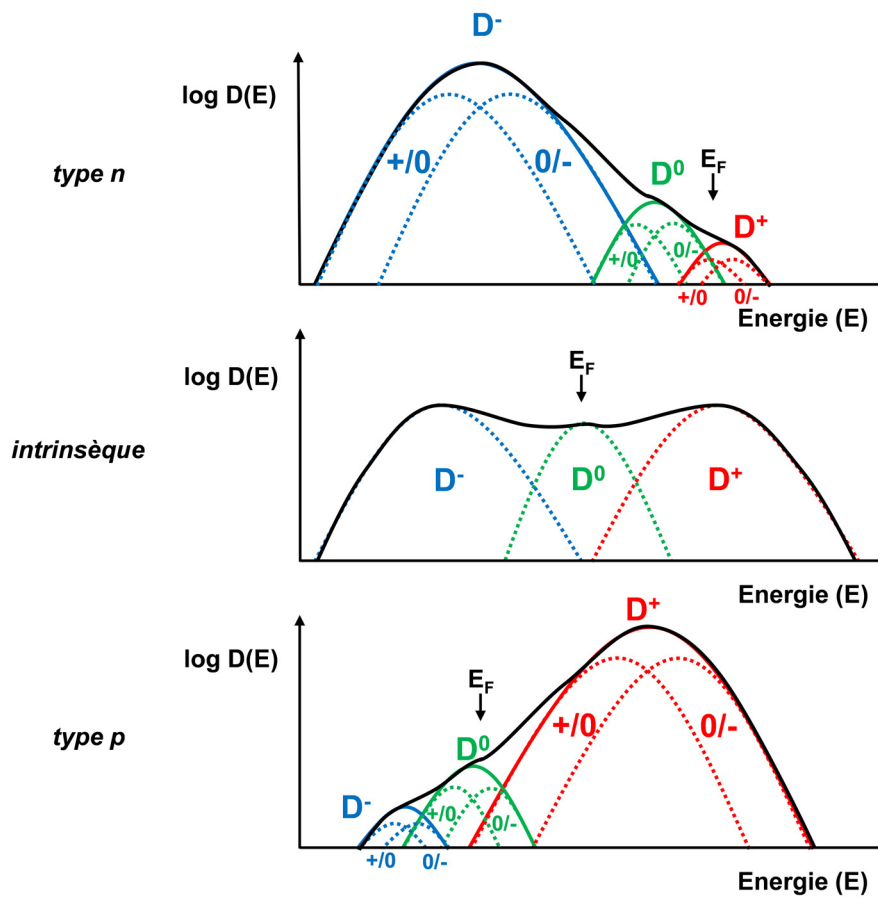


FIGURE 2.9 – Densités d'états amphotères $D(E)$ prédites par le Defect Pool Model, représentées pour $a\text{-Si:H}$ dopé *n*, intrinsèque et dopé *p*. Comme indiqué, chaque gaussienne d'états amphotères D^+ , D^0 et D^- peut être divisée en deux gaussiennes représentant les transitions mono-électroniques $+/0$ et $0/-$ et séparées par une énergie de corrélation, ce qui fait au total six composantes dans la bande interdite.

de grandeur, comme dans le cas intrinsèque représenté figure 2.9. Toutefois, Powell et Deane montrent qu'il est possible de trouver numériquement une densité d'états des couches intrinsèques dont les défauts neutres sont prépondérants. Pour y arriver, ces auteurs augmentent la valeur d'énergie de corrélation à 0.4eV et diminuent la largeur du réservoir de défauts $\sigma = 0.1\text{eV}$. Ces raisons permettent de comprendre pourquoi la densité d'états mono-électroniques des couches d'a-Si:H est souvent représentée dans la littérature par deux gaussiennes au milieu de la bande interdite et non six.

2.2 Protocole expérimental et stratégie de simulation

2.2.1 Théorie de la conduction dans a-Si:H

2.2.1.1 Définition générale de la conductivité électrique

La conduction électrique est due au mouvement des porteurs de charges. Dans un matériau homogène, ceux-ci sont contraints, sous l'action d'un champ électrique \mathcal{E} , à se déplacer selon les lignes de champ. La densité de courant \mathbf{j} traversant le matériau est définie par la loi d'Ohm locale (2.13) qui introduit la notion de conductivité σ quantifiant la propension du matériau à conduire le courant :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathcal{E} \quad (2.13)$$

La conductivité σ est définie de façon générale par l'équation 2.14, où q est la charge, $\mu(E)$ est la mobilité d'un porteur à une énergie donnée E . $N(E)$ est la densité de porteurs disponibles pour la conduction et s'obtient en multipliant la densité d'états $D(E)$ par la fonction probabilité d'occupation électronique décrite par la statistique de Fermi $\mathcal{F}(E)$.

$$\sigma = q \int \mu(E) N(E) dE \quad (2.14)$$

$$= q \int \mu(E) D(E) \mathcal{F}(E) dE \quad (2.15)$$

On définit la mobilité d'un porteur μ comme le facteur de proportionnalité entre \mathcal{E} et sa vitesse de déplacement v_d :

$$v_d = \mu \mathcal{E} \quad (2.16)$$

La mobilité traduit le fait qu'un porteur puisse subir de multiples accélérations ou ralentissements pendant son transport du fait des interactions avec le réseau, les défauts, ou les porteurs de charges. Son expression dépend du mécanisme de transport électronique. Elle peut être fonction de la température et du champ électrique¹, comme dans les solides à nanocristaux [62] et les semiconducteurs organiques [63].

Dans le silicium cristallin de bonne qualité, c'est-à-dire contenant peu de défauts, la conduction se fait de façon classique, par dérive-diffusion des électrons et des trous peuplant les états étendus [13]. Dans les matériaux amorphes d'autres modes de conduction sont possibles. En effet, le nombre d'états localisés dans la bande interdite est important et des sauts quantiques entre ces états deviennent probables. Ce dernier mode de conduction est connu sous le nom *hopping* [64].

1. On ne parle pas ici de l'effet du champ électrique transverse sur la mobilité des porteurs dans le canal des transistors. En effet, dans ce dernier cas la mobilité dépend en effet de la charge d'inversion qui est fonction du champ électrique transverse dans le canal [13].

Cas particulier sous lumière

Comme évoqué précédemment, le matériau a-Si:H intrinsèque est photoconducteur : sa conductivité sous lumière est plus élevée que celle sous obscurité. Diverses techniques comme la technique du temps de vol [65], de photocourant statique [66] ou de photocourant modulé [67] utilisent ces propriétés photoconductrices et permettent de donner des renseignements sur la densité d'états dans le gap, la mobilité ou le produit de la durée de vie par la mobilité des porteurs : $\mu\tau$. Caractériser la conductivité d'a-Si:H sous illumination peut donc permettre d'alimenter les modèles et permettre de calibrer la simulation des échantillons peu dopés ; toutefois, les équipements au Leti et à Ines n'étant pas encore adaptés pour de telles mesures, nous n'avons pas pu utiliser ces techniques.

Le courant total sous illumination I_{illu} est la somme des contributions des porteurs libres à l'obscurité n_0 et des porteurs photogénérés Δn , d'où la relation 2.18². Or en pratique, pour les échantillons intrinsèques, $\Delta n > n_0$: on a donc une modification significative de la conductivité sous lumière. En notant $t_{a-Si:H}$ l'épaisseur de matériau amorphe, W la longueur des électrodes et \mathcal{E} le champ électrique, on a :

$$I_{illu} = q\mu_n t_{a-Si:H} W \mathcal{E} (n_0 + \Delta n) \quad (2.17)$$

$$= I_{obs} + q\mu_n t_{a-Si:H} W \mathcal{E} \Delta n \quad (2.18)$$

La concentration d'électrons en excès Δn dépend du taux de photogénération $\overline{G(\lambda)}$ ³ et de leur durée de vie τ_n [13] :

$$\Delta n = n - n_0 \quad (2.19)$$

$$= \overline{G(\lambda)} \tau_n \quad (2.20)$$

La concentration des trous peut être obtenue de façon analogue en remplaçant les termes qui conviennent par Δp , p_{ph} et p_0 . La valeur moyenne de $\overline{G(\lambda)}$ est obtenue en intégrant $G(\lambda, y)$ sur toute l'épaisseur de notre échantillon et en divisant par la même épaisseur. $G(\lambda, y)$, dont l'expression est donnée par 2.22 est maximal à la surface supérieure de l'échantillon et diminue avec l'épaisseur y de façon exponentielle.

$$\overline{G(\lambda)} = \int_0^{t_{a-Si:H}} \frac{G(\lambda, y)}{t_{a-Si:H}} dy \quad (2.21)$$

$$G(\lambda, y) = \alpha(\lambda) F \exp(-\alpha(\lambda)y) \quad (2.22)$$

F est le flux de photons pénétrant dans le matériau et α est son coefficient d'absorption. Ce dernier dépend de la longueur d'onde λ des photons incidents et peut être calculé en appliquant la relation 2.23 après détermination des indices optiques n et k par la technique d'ellipsométrie par exemple [68].

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.23)$$

En mesurant la conductivité sous obscurité et sous lumière⁴, on peut avoir accès au produit $\mu\tau$ en appliquant la relation 2.24 :

2. Valable dans le cas où les électrons sont majoritaires.
 3. En régime permanent, le taux de génération est égal au taux de recombinaison.
 4. Nous ne présenterons pas de résultats de mesure de photoconductivité car nous ne disposons pas d'un banc de mesure adapté à ce moment pour caractériser les échantillons sous lumière.

$$\mu\tau = \frac{I_{illu} - I_{obsc}}{qW\mathcal{E}F[1 - \exp(-\alpha t_{a-Si:H})]} \quad (2.24)$$

D'après [30], une couche d'a-Si:H intrinsèque de bonne qualité doit avoir un produit $\mu\tau$ supérieur à $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$.

2.2.1.2 Conduction dans les états étendus

La conductivité des états étendus est, comme son nom l'indique, due uniquement aux électrons dans la bande de conduction et aux trous dans la bande de valence : tout se passe comme si la mobilité des porteurs était nulle dans la bande interdite. Dans a-Si:H les porteurs libres sont peu nombreux du fait de la présence d'une densité importante de pièges et de centres recombinants dans la bande interdite. Les électrons et les trous sont de multiples fois piégés dans les queues de bandes et les liaisons pendantes puis ré-émis dans les bandes. En régime permanent, il subsiste une quantité de porteurs disponibles pour la conduction dans les états étendus déterminant également la position du niveau de Fermi par rapport aux bandes. On peut alors exprimer la conductivité électrique σ_1 par la somme des produits des concentrations d'électrons n et de trous p par leurs mobilités respectives μ_n et μ_p :

$$\sigma_1 = \sigma_n + \sigma_p \quad (2.25)$$

$$= q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (2.26)$$

La mobilité électronique des états étendus dans a-Si:H est liée par la relation d'Einstein 2.27 au coefficient de diffusion D et est donnée par 2.28, où m est la masse du porteur ; μ_n vaut environ $6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 300 K [64].

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (2.27)$$

$$= \frac{q\hbar}{6kTm} \quad (2.28)$$

La densité d'électrons s'obtient en intégrant entre E_C et $+\infty$ le produit de la densité d'états $D(E)$ par la fonction probabilité d'occupation électronique décrite par la statistique de Fermi $\mathcal{F}(E, T)$:

$$n(T) = \int_{E_C}^{+\infty} D(E)\mathcal{F}(E, T)dE \quad (2.29)$$

La densité de trous s'obtient de manière analogue mais en remplaçant les bornes de l'intégrale par E_V et $-\infty$ et en utilisant la probabilité d'inoccupation $1 - \mathcal{F}(E, T)$:

$$p(T) = \int_{-\infty}^{E_V} D(E)(1 - \mathcal{F}(E, T))dE \quad (2.30)$$

La statistique de Fermi, définie par l'équation 2.31, peut être approximée par la statistique de Boltzmann tant que $E - E_F \gg kT$:

$$\mathcal{F}(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (2.31)$$

$$\sim \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad \text{si } E - E_F \gg kT \quad (2.32)$$

Dans ce dernier cas, n et p peuvent être approximés par les relations 2.33 et 2.34. On introduit N_C et N_V qui sont respectivement les densités d'états effectives de bande de conduction et de bande de valence⁵.

$$n(T) = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (2.33)$$

$$p(T) = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (2.34)$$

Enfin, en reportant les équations 2.33 et 2.34 dans 2.25, on obtient une expression de la conductivité de type Arrhénius dépendant explicitement de la température dont le paramètre $E_A(T)$ est l'énergie d'activation :

$$\sigma_1(T) = \sigma'_1(T) \exp\left(-\frac{E_A(T)}{kT}\right) \quad (2.35)$$

Pour un dopage n , les électrons sont majoritaires et on a :

$$E_A(T) = E_C(T) - E_F(T) \quad \text{et} \quad \sigma'_1(T) = q\mu_n N_C(T) \quad (2.36)$$

Pour un dopage p , les trous sont majoritaires et on a :

$$E_A(T) = E_F(T) - E_V(T) \quad \text{et} \quad \sigma'_1(T) = q\mu_p N_V(T) \quad (2.37)$$

Les positions de E_C , E_V ou E_F peuvent varier avec la température, on considère de ce fait que $E_A(T)$ suit une dépendance linéaire avec la température [70] :

$$E_A(T) = E_A(T = 0K) - \gamma T \quad (2.38)$$

On peut donc réécrire l'équation 2.35 en faisant apparaître l'énergie d'activation E_A définie à 0K et le facteur pré exponentiel corrigé $\sigma''_1(T)$:

$$\sigma_1(T) = \sigma'_1(T) \exp\left(\frac{\gamma}{T}\right) \exp\left(-\frac{E_A(T = 0K)}{kT}\right) \quad (2.39)$$

$$= \sigma''_1(T) \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.40)$$

2.2.1.3 Hopping

Le mécanisme *hopping* (*petits sauts* en français) est proposé dans les années 1950 pour expliquer la conduction particulière des semiconducteurs à très basse température [71, 72]. Il s'agit d'un mécanisme de transport électronique entre états localisés par effet tunnel assisté par les phonons. De nombreux modèles de *hopping* existent, néanmoins on peut citer les modèles de Miller et Abrahams [73] et Mott [74].

Le *hopping* peut être décrit comme un mécanisme diffusif avec une mobilité μ_{hop} en introduisant un coefficient de diffusion D_{hop} relié à la probabilité de *hopping* ν et à la distance moyenne entre les états localisés r par la relation 2.41.

$$D_{hop} = \frac{1}{6} \nu r^2 \quad (2.41)$$

5. N_C et N_V dépendent de la température. On prendra $N_C = 2.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ et $N_V = 1.04 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ à 300K [69]

En utilisant la relation d'Einstein 2.27, μ_{hop} vaut donc :

$$\mu_{hop} = \frac{q}{6kT} \nu r^2 \quad (2.42)$$

La fréquence de saut ν d'un site d'énergie E à un autre site d'énergie $E + w$ ($w > 0$) est donné par l'équation 2.43 :

$$\nu = \nu_{ph} \exp \left(-2 \frac{r}{r_0} - \frac{w}{kT} \right) \quad (2.43)$$

$\nu_{ph} \sim 10^{13} \text{s}^{-1}$ est approximativement la fréquence d'un phonon, r est la distance entre les deux sites, r_0 est la longueur de localisation ou distance moyenne entre deux états localisés et w la différence de leurs énergies. Le premier terme de l'exponentielle quantifie le recouvrement spatial des fonctions d'ondes : au-delà d'une distance donnée $r' > 10r_0$ le couplage est trop faible pour qu'une transition électronique ait lieu. Le second terme, quant à lui, traduit la nécessité d'absorber de l'énergie thermique provenant des phonons.

Dans la théorie du *Variable Range Hopping* [74], la conduction se fait dans les états localisés où la densité électronique est non négligeable. Pour a-Si:H elle peut se faire :

1. Soit dans les queues de bandes : la densité d'électrons n_{bt} piégée a une expression analogue à 2.33 et est activée thermiquement avec pour énergie d'activation $E'_A = E_T - E_F$, où E_T est une énergie caractéristique située dans les queues de bandes. L'expression de la conductivité σ_2 vaut :

$$\sigma_2 = q n_{bt} \mu_{hop} \quad (2.44)$$

$$= \sigma'_2 \exp \left(- \frac{E'_A + w}{kT} \right) \quad (2.45)$$

2. Soit dans les états profonds proches du niveau de Fermi : dans ce deuxième cas, la contribution due au *hopping* des électrons autour de E_F s'exprime via la conductivité σ_3 :

$$\sigma_3 \propto \exp \left[- (T_0/T)^{1/4} \right] \quad (2.46)$$

Il est à noter qu'à très basse température, pour le hopping autour de E_F dans le silicium amorphe, on n'a pas de loi d'Arrhénius mais une loi en $T^{-1/4}$ [74].

2.2.1.4 Résumé des lieux et mécanismes de conduction dans a-Si:H

La figure 2.10 illustre dans un diagramme d'énergie les contributions relatives des différents mécanismes de conduction possibles dans a-Si:H dans le cas où les porteurs majoritaires sont les électrons :

σ_1 , σ_2 et σ_3 sont les conductivités associées respectivement à la conduction :

1. dérive-diffusion dans les états étendus ($E > E_C$) avec $\sigma_1 = \sigma'_1(T) \exp \left(- \frac{E_A}{kT} \right)$,
2. *hopping* dans les queues de bandes ($E_T < E < E_C$) avec $\sigma_2 = \sigma'_2 \exp \left(- \frac{E'_A + w}{kT} \right)$,
3. *hopping* dans les états profonds ($E \sim E_F$) avec $\sigma_3 = \sigma'_3 \exp \left[- (T_0/T)^{1/4} \right]$.

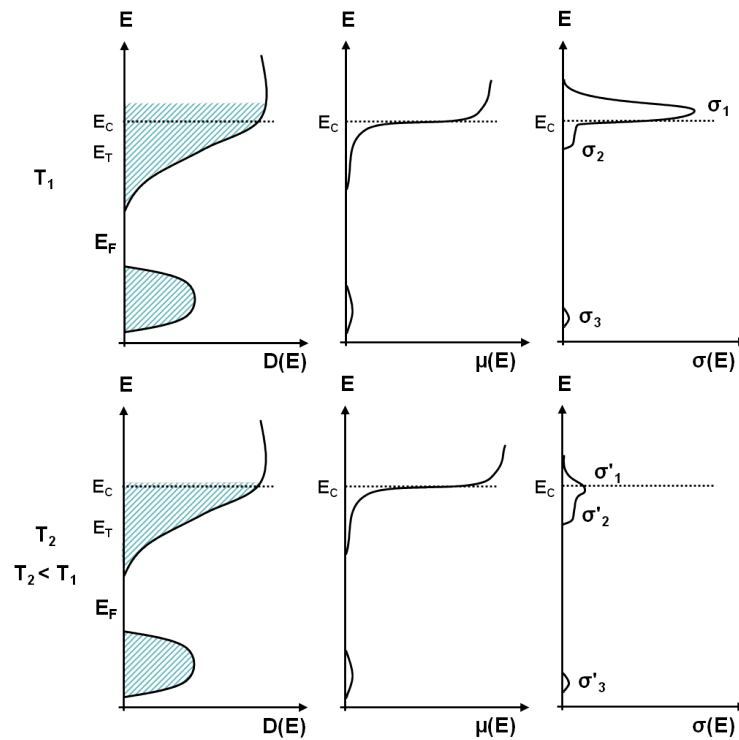


FIGURE 2.10 – Illustration des différents lieux de conduction possibles dans la densité d'états du silicium amorphe ainsi que de leur importance relative pour deux températures T_1 et T_2 avec $T_1 > T_2$ [64].

La mobilité *hopping* étant plus faible que celle des états étendus, on a généralement : $\sigma'_1 > \sigma'_2 > \sigma'_3$. Ces trois contributions ont des signatures différentes visibles en traçant le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, comme représenté sur la figure 2.11. En effet, on observe différentes pentes correspondant aux énergies d'activation respectives des mécanismes : on a généralement : $E_A > E'_A + w > w$.

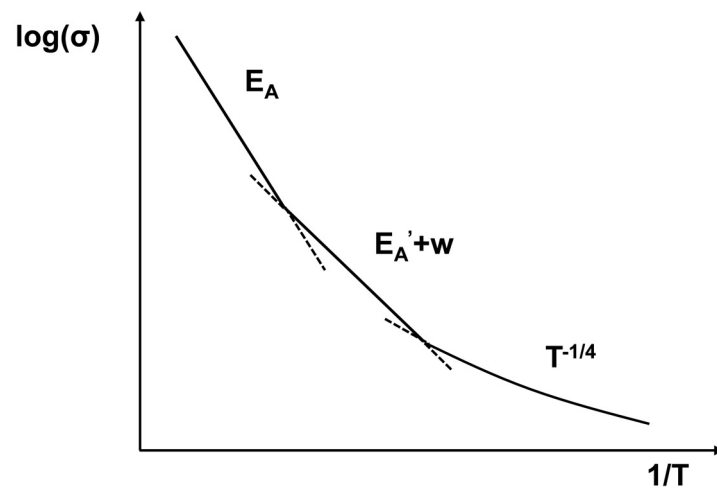


FIGURE 2.11 – Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de $1/T$ permettant de mettre en évidence les différents régimes de conduction : σ_1 , σ_2 et σ_3 .

2.2.2 Technique de mesure de la conductivité

2.2.2.1 Principe de la mesure

Comme on vient de le voir, les propriétés de transport des couches d'a-Si:H dont E_A , s'obtiennent à partir de l'analyse des courbes de conductivité en fonction de $1/T$.

La conductivité des couches de silicium amorphe hydrogéné est obtenue à partir de mesures courant-tension (I(V)s) effectuées sur des dispositifs planaires tels que décrits figure 2.12. Une simple couche d'a-Si:H d'épaisseur $t_{a-Si:H} \sim 100\text{nm}$ est déposée par PECVD sur un substrat de verre. Les contacts sont formés par évaporation d'environ 200nm d'Aluminium à travers un masque pochoir en Nickel dont les dimensions sont reportées figure 2.13. Les électrodes sont des lignes métalliques de largeur $d = 2\text{mm}$ et de longueur $W = 2\text{cm}$ dont le rapport W/d est suffisamment important pour les considérer infiniment longues.

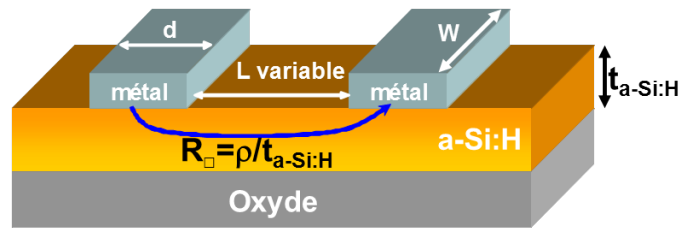


FIGURE 2.12 – Structure des échantillons réalisés pour mesurer la conductivité des couches d'a-Si:H. Les longueurs caractéristiques nécessaires pour calculer la conductivité sont représentées sur le schéma.

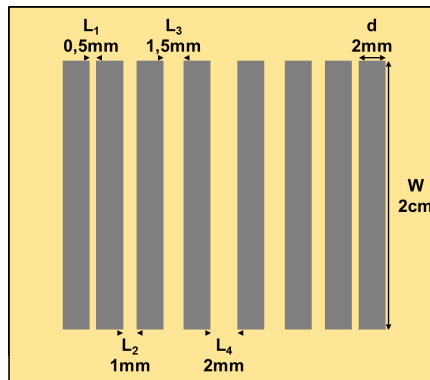


FIGURE 2.13 – Masque utilisé pour le dépôt des métallisations des échantillons destinés aux mesures de conductivité.

La conductivité σ d'un barreau de matériau de longueur L et de section S s'obtient en appliquant la loi d'Ohm :

$$R = \frac{U}{I} = \frac{L}{\sigma S} \quad (2.47)$$

R est la résistance du matériau, qui peut être déterminée en appliquant une différence de potentiel U aux électrodes, et en mesurant le courant I . Cette définition nous permet d'exprimer σ en fonction des dimensions de notre échantillon :

$$\sigma = \frac{I_i}{U_i} \frac{L_i}{t_{a-Si:H} W} \quad (2.48)$$

L_i et U_i ($1 \leq i \leq 4$) sont respectivement l'espacement et la tension entre deux électrodes successives. I_i est le courant sortant d'une des électrodes.

Ces échantillons sont collés à la laque d'argent sur un porte-échantillon métallique, lui-même placé dans un cryostat sous-vide. La température de l'échantillon est régulée grâce à un contrôleur de température relié à une résistance chauffante. L'enceinte du cryostat est refroidie à l'azote liquide. Ce montage permet de mesurer la conductivité des échantillons dans une gamme de température assez large : $77\text{K} < T < 450\text{K}$.

Comme représenté figure 2.14, la conduction se fait en 2 dimensions et la conductivité calculée tient non seulement compte des contributions résistives de la couche de silicium amorphe entre les électrodes mais également de celles des contacts métal/a-Si:H et des régions sous les contacts. On regroupe ces deux dernières résistances sous le nom de résistance de contact R_C . Afin d'extraire R_C et d'évaluer l'erreur commise sur la conductivité, la technique technique de la longueur de transfert (TLM) a été utilisée [75, 76] . Cette dernière consiste à tracer la résistance totale mesurée entre les électrodes en fonction de l'écartement L_i de celles-ci comme schématisé figure 2.14. R_C est la moitié de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue. La technique TLM permet aussi d'extraire la résistance spécifique de contact ρ_c dont l'expression est donnée figure 2.14. ρ_c est exprimée en $\Omega \text{ cm}^2$ et sert à évaluer l'ohmicité d'un contact : plus la valeur est faible, meilleur est le contact.

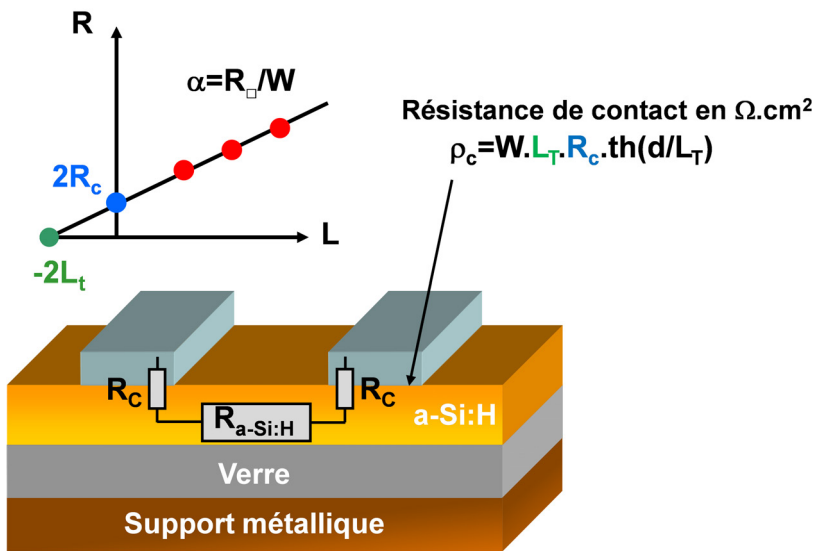


FIGURE 2.14 – Principe de la technique TLM permettant d'extraire la résistance spécifique de contact ρ_c . d est défini comme la largeur d'un contact métallique, comme représenté figure 2.12.

2.2.2.2 Limitations de la technique

Nous allons maintenant illustrer les limitations de cette technique qui conduisent à adopter le protocole de mesure donné ensuite.

Fuites de courant

Du fait de la très faible conductivité de certains échantillons d'a-Si:H, il est souvent difficile de mesurer des courants en-dessous de la température ambiante. Nous en donnerons les principales raisons en étudiant la conductivité d'un échantillon témoin comportant une couche d'environ 70nm de silicium amorphe intrinsèque⁶.

6. Les paramètres de dépôt de cette couches sont donnés dans le tableau 2.2

La figure 2.15 représente le courant entrant et sortant des électrodes de l'écartement L_4 en fonction du temps pour des températures allant de 310K à 450K. On constate

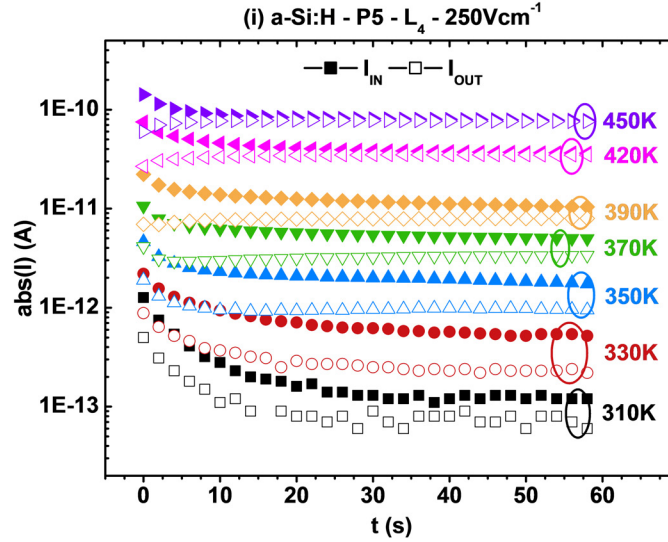


FIGURE 2.15 – Courants entrants et sortants de la structure en fonction du temps pour différentes températures. On applique la tension à $t=0$.

d'abord que l'égalité des courants entrants et sortants n'est pas systématiquement satisfaite, ce qui révèle des fuites de l'ordre du picoampère. Ces fuites sont récupérées par le contact métallique en face arrière relié à la masse. On remarque ensuite que le courant est bien activé en température mais qu'il existe une phase transitoire dont la durée caractéristique varie de quelques secondes pour les forts courants à plusieurs dizaines de secondes pour les courants les plus faibles. Cette phase transitoire est caractéristique de la charge et de la décharge d'un circuit RC parasite inhérent à la structure de l'échantillon. En outre, la figure 2.15 met en évidence que le temps de charge de ce circuit RC dépend de la température. Nous proposons un modèle électrique équivalent pour l'expliquer ; il est visible figure 2.16. On peut penser que ce circuit RC est dû au silicium amorphe déposé sur les bords et à la capacité plane formée par la structure électrode/verre/porte-échantillon métallique. La constante de temps théorique pour la charge ou la décharge du circuit parasite vaut $R_{tot}C_f = (R_{f1} + R_C)C_f$. Or, la valeur de capacité mesurée au

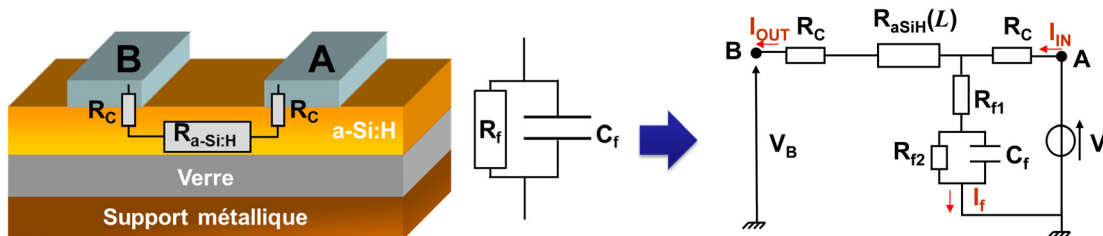


FIGURE 2.16 – Modélisation des résistances de couche, de contact et des fuites sur la structure utilisée.

capacimètre entre chaque électrode et la prise de contact du substrat est de $3 \pm 0,3$ pF. Les constantes de temps expérimentales allant d'une dizaine de secondes à quelques secondes, s'expliquent donc par une diminution de R_{tot} d'environ $10^{13}\Omega$ à $10^{12}\Omega$. Ces

valeurs correspondent avec l'évolution de la résistivité du silicium amorphe hydrogéné avec la température et, comme on le verra ensuite dans la figure 2.19, avec les ordres de grandeur de résistances de contact et de couche mesurées.

Pour extraire correctement la conductivité des couches, il faut donc appliquer un certain délai de stabilisation avant de relever la valeur du courant de sortie, traversant la couche utile de silicium amorphe entre les deux électrodes.

Métastabilité des couches

Premièrement, les $I(V)$ s de la figure 2.17 (a) montrent que l'hypothèse de linéarité est difficilement satisfaite à température ambiante pour les échantillons intrinsèques, même en appliquant un délai de stabilisation. Cette non linéarité indique un mécanisme de conduction plus complexe que celui d'un transport classique par diffusion dans les états étendus. Il est probable, par exemple, que la conduction se fasse plutôt par mécanisme *hopping*⁷ à ces températures. Pour obtenir la stabilisation du courant et la linéarité des courbes $I(V)$ s, il est nécessaire d'augmenter la température de plusieurs dizaines de degrés comme en témoigne la figure 2.17 (b). Une fois la linéarité obtenue, on peut tracer le logarithme de la conductivité en fonction de $1000/T$ et extraire l'énergie d'activation.

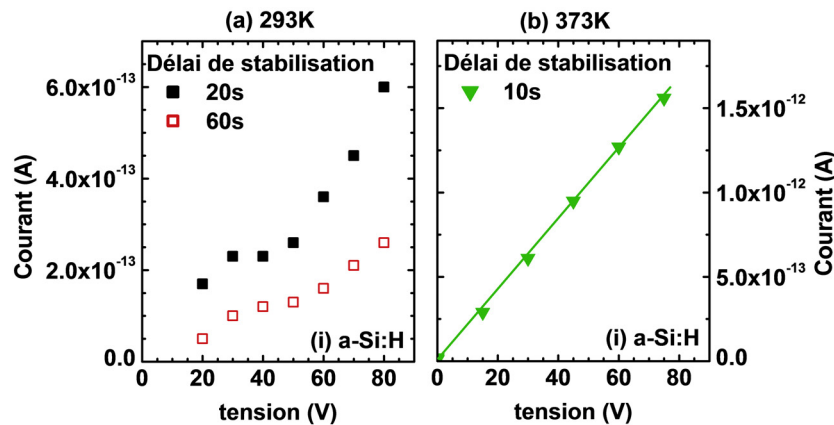


FIGURE 2.17 – Vérification de la linéarité des courbes $I(V)$ s obtenues à température ambiante (293K) (a) et à 373K (b) pour un échantillon d'a-Si:H intrinsèque de 70nm d'épaisseur. L'écartement des électrodes est ici de 1mm.

Deuxièmement, pour évaluer la variabilité des extractions dans le temps, une deuxième mesure a été effectuée après refroidissement. Les données sont représentées figure 2.18. On voit clairement que les propriétés de l'échantillon ont évolué : la conductivité à température ambiante a nettement chuté et son énergie d'activation est passée de 0.64eV à 0.92eV soit une augmentation de plus de 40%. On sait d'après la littérature que les recuits thermiques provoquent un réarrangement des liaisons chimiques [30, 31]. L'évolution de E_A observée expérimentalement ici peut donc être imputée au budget thermique subi par l'échantillon lors de la première mesure. Ce n'est cependant pas la seule explication possible. En effet, on pourrait aussi expliquer ce résultat par l'adsorption-désorption de molécules à la surface de l'échantillon pendant les montées et descentes en température. Dans ce cas, la surface serait plus ou moins

7. Voir 2.2.1.

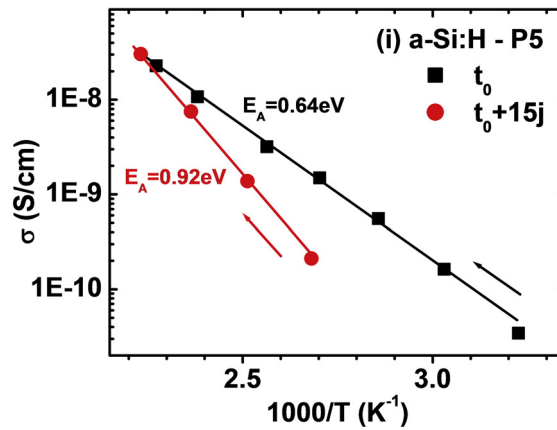


FIGURE 2.18 – Mesures de conductivité en fonction de la température à deux instants différents séparés de 15 jours.

conductrice⁸. Cet effet, illustré par des simulations en 2.3.3.2, devrait toutefois pouvoir être négligé pour des couches aussi épaisses que celles-ci.

Influence de la résistance de contact

L'application de la technique TLM nous révèle une valeur de ρ_c très élevée pour ce type d'échantillon : elle est de l'ordre de $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ alors que les valeurs habituelles obtenues pour des contacts métalliques sur cellule sont de l'ordre de $10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ et en-deçà [76]. On peut alors se demander si la résistance de contact est vraiment négligeable par rapport à la résistance de la couche et si l'on peut gagner du temps en évitant de réaliser des mesures systématiques pour tous les écartements. Pour le vérifier, les valeurs de R_C extraites pour différentes températures ont été comparées à la résistance totale de chacun des écartements. Comme illustré dans la figure 2.19, R_C ne contribue pour cet échantillon que pour moins de 5% de la résistance totale de l'écartement L_3 . L'erreur peut aller jusqu'à 20% pour le plus petit écartement L_1 .

L'erreur sur la conductivité est relativement faible et on considérera que l'extraction de la résistance de contact n'est pas nécessaire. Pour minimiser cette erreur, on peut choisir de mesurer l'écartement le plus grand.

2.2.2.3 Protocole expérimental

Certaines précautions expérimentales peuvent être déduites des limitations que nous venons de voir :

D'abord, concernant le choix du type de mesure (2 ou 4 pointes) et le choix de la distance inter-électrode, on a vu que l'on pouvait négliger au premier ordre la résistance des contacts et des câbles par rapport à la résistance de la couche, et ce d'autant plus que l'écartement des électrodes est important. Après vérification préalable de l'ohmicité du contact par l'obtention de courbes courant-tension linéaires, on peut alors utiliser indifféremment 2 ou 4 pointes et ne prévoir des mesures que pour la distance inter-électrode la plus importante. Afin d'ajuster le niveau de courant en fonction de la résistivité du matériau, on peut fixer la tension à une valeur comprise entre 10V et 100V correspondant

8. L'effet de la présence de charges fixes aux interfaces sur la mesure de conductivité sera étudiée par simulation dans la partie 2.3.3.

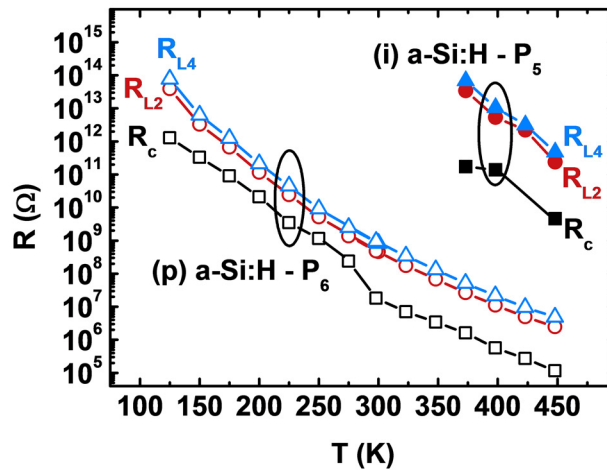


FIGURE 2.19 – Représentation en fonction de la température de la contribution de la résistance de contact R_C dans les résistances totales R_{L2} et R_{L4} mesurées pour les écartements respectifs L_2 et L_4 d'échantillons dopés et intrinsèques.

à des champs électriques compris entre 50 et 500 V cm⁻¹ pour l'écartement d'électrodes de 2 mm. D'autre part, les courants mesurés sur ce type d'échantillon pouvant varier sur plusieurs décades, il convient d'utiliser une compliance et un calibre adéquats. De plus, pour mesurer les faibles courants à basse température, il faut appliquer un délai de 5 s avant la mesure lorsque $I < 1$ nA et jusqu'à 30 s lorsque $I < 1$ pA. De même, on utilisera uniquement le courant mesuré sur l'électrode reliée à la masse car le courant de la pointe qui polarise l'échantillon contient les fuites.

Par ailleurs, il est important de faire en sorte que l'échantillon soit bien fixé au support pour favoriser les échanges thermiques et éviter qu'il ne bouge pendant la mise sous-vide. D'autre part, du fait des dilatation-contractions qui peuvent se produire lors des changements de température, il est nécessaire de s'assurer que les pointes sont toujours en contact avec l'échantillon, ou à défaut de refaire le contact pour chaque température. De plus, a-Si:H étant un matériau vitreux et métastable, sa structure ainsi que ses propriétés électroniques évoluent avec la température et dépendent de l'historique des cycles de chauffage et de refroidissement subis. Il est donc également important d'adopter toujours la même séquence de chauffage et de refroidissement afin de pouvoir comparer les mesures sur plusieurs échantillons. Il faut aussi limiter la température à environ 200°C afin d'éviter l'exo-diffusion de l'hydrogène contenu dans les couches d'a-Si:H étudiées, ce qui conduirait à une modification irréversible de leurs propriétés⁹. Pour respecter tous ces critères, on choisira donc de faire un recuit préalable à 420 K pendant 20 minutes puis de réaliser les mesures à polarisation constante pendant la phase de refroidissement.

2.2.3 Simulation de la conductivité

L'objectif est ici de décrire la stratégie retenue pour simuler les défauts présents dans les couches de silicium amorphe hydrogéné. On explicitera aussi les hypothèses

9. 200 – 220°C est une limite haute pour l'ensemble des étapes de fabrication des cellules HET afin de ne pas dégrader la passivation du silicium cristallin [77].

et les modèles théoriques permettant de rendre compte de la conduction dans les états étendus présentée précédemment en 2.2.1.

2.2.3.1 Transport et électrostatique

Les équations de base permettant de simuler l'électrostatique et la conduction électrique dans un semiconducteur sont les équations de Poisson, de continuité et de transport pour les trous et les électrons. Celles-ci sont résolues de manière auto-cohérente par le simulateur. Dans le cas de dispositifs photoconducteurs, où la quantité d'électrons et de trous photogénérés peut devenir non négligeable par rapport aux concentrations initiales, il faut résoudre les équations pour les deux types de porteurs. Les équations reportées dans ce manuscrit sont obtenues en utilisant l'approximation de Boltzmann qui n'est plus valable lorsque le niveau de Fermi est trop proche des bandes. Il est néanmoins possible d'utiliser la statistique de Fermi-Dirac dans certains simulateurs, comme ATLAS de Silvaco [69], pour s'affranchir de cette limitation.

Notations

Le niveau de Fermi intrinsèque E_i est défini par la position du niveau de Fermi dans le volume d'un semiconducteur intrinsèque à l'équilibre thermodynamique : $E_F = E_i$. E_V est alors défini par rapport à E_i par 2.49, où E_G est le gap du semiconducteur : $E_G = E_C - E_V$.

$$E_i - E_V = \frac{E_G}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_V}{N_C} \quad (2.49)$$

Les niveaux d'énergie E_i , E_F , E_C et E_V sont représentés sur le diagramme de bandes de la figure 2.20. De manière générale, on notera $q\phi = E_i - E_F$ avec $\phi = \phi_f$ loin des contacts, comme représenté sur le même schéma. Ces notations nous permettent de définir le potentiel ψ dans le semiconducteur par 2.50.

$$\psi = \phi_f - \phi \quad (2.50)$$

Équation de Poisson

L'équation de Poisson 2.51 relie le potentiel électrostatique ψ à la densité de charge locale ρ qui est la somme des charges mobiles créées par les électrons (n), les trous (p) et les charges fixes créées par les impuretés ionisées provenant des dopants (N_D^+ et N_A^-) et des défauts (ρ_{def}). ϵ est la permittivité électrique locale dépendant du matériau. Le champ électrique \mathcal{E} est relié au potentiel ϕ par la relation 2.53.

$$\nabla \cdot (\epsilon \cdot \nabla \psi) = -\rho \quad (2.51)$$

$$= -(p - n + N_D^+ - N_A^- + \rho_{def}) \quad (2.52)$$

$$\mathcal{E} = -\nabla \psi \quad (2.53)$$

tions 2.59 et 2.60 valables dans l'approximation de Boltzmann, où n_i est la concentration de porteurs du matériau intrinsèque ($E_F = E_i$) définie par 2.61.

$$\phi_n = \psi - \frac{kT}{q} \ln \frac{n}{n_i} \quad (2.59)$$

$$\phi_p = \psi + \frac{kT}{q} \ln \frac{p}{n_i} \quad (2.60)$$

$$n_i^2 = N_C N_V \exp \left(-\frac{E_C - E_V}{kT} \right) \quad (2.61)$$

On peut aussi ré-écrire les densités de courant en utilisant la relation d'Einstein 2.27 reliant les mobilités μ_n et μ_p aux coefficients de diffusion respectifs D_n et D_p . Les densités de courant 2.62 et 2.63 sont en fait la somme de deux termes : l'un exprime le mouvement des porteurs créé par le champ électrique \mathcal{E} , l'autre terme révèle le mouvement de diffusion.

$$\mathbf{J}_n = qn\mu_n\mathcal{E} + qD_n \nabla n \quad (2.62)$$

$$\mathbf{J}_p = qp\mu_p\mathcal{E} - qD_p \nabla p \quad (2.63)$$

A défaut de disposer d'un modèle de mobilité adapté au silicium amorphe, nous utiliserons des valeurs fixes proches des valeurs de la littérature ($\mu_n \sim 10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\mu_p \sim 4\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [78–80] (Voir annexe A).

Taux de recombinaison

Plusieurs mécanismes de recombinaison peuvent avoir lieu dans le silicium cristallin : la recombinaison directe bande à bande et radiative, Auger ou encore indirecte via les défauts profonds [13]. Dans le silicium amorphe, la grande densité de ces derniers rend ce mécanisme prépondérant par rapport aux autres. Une expression du taux de recombinaison est donné en 2.2.3.3.

Photogénération

Pour simuler le fonctionnement du dispositif sous illumination, il existe des méthodes de simulations optiques générales et puissantes prenant en compte jusqu'à la cohérence de phase de la lumière, comme la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [81], mais elles sont trop coûteuses en temps de calcul pour l'objectif fixé dans cette thèse. La méthode des matrices de transfert, plus précise que la méthode des tracés de rayons, s'avère suffisante dans notre cas. Elle est bien adaptée pour les grandes surfaces et les couches minces. Cette méthode permet de calculer une cartographie de puissance lumineuse en chaque point du maillage à partir des indices optiques n et k des matériaux [69]. Ceux-ci sont extraits des mesures d'ellipsométrie réalisés sur des échantillons témoins. Le taux de photogénération G est ensuite calculé à partir de l'équation 2.64 valable pour une lumière monochromatique et qui symbolise l'interaction photon-matière. On considérera qu'un photon absorbé conduit à la génération d'une paire électron-trou, autrement dit que le rendement quantique interne est de 100%.

$$G = \frac{\lambda}{hc} \alpha \frac{|E|^2}{2} \quad (2.64)$$

$\frac{|E|^2}{2}$ est la valeur moyenne du champ électrique de l'onde lumineuse ou intensité lumineuse et λ est la longueur d'onde. Pour une lumière polychromatique, la relation 2.64 est sommée sur l'ensemble du spectre lumineux. h est la constante de Planck, c est la célérité, et α est le coefficient d'absorption donné par l'équation 2.65 où k est la partie imaginaire de l'indice de réfraction optique du milieu.

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k \quad (2.65)$$

2.2.3.2 Dopage

Dans la sous-section 2.1.3, il a été expliqué que l'efficacité de dopage était très faible dans le silicium amorphe hydrogéné. En réalité, il est difficile de dire combien d'atomes sont actifs. Dans nos simulations de couches p , le paramètre *dopage* également noté N_{DOP} correspond en fait à la densité d'atomes de Bore actifs B_4^- et non pas à la totalité des atomes insérés dans la couche (actifs : B_4^- et inactifs : B_3^0).

2.2.3.3 Défauts dans la bande interdite

Suite à l'étude théorique 2.1, nous présentons ici la modélisation retenue pour les queues de bandes ainsi que les états profonds dans la bande interdite : les liaisons pendantes (figure A.1).

Choix du modèle standard

Il y a formation de défauts profonds de type liaison pendante lors du dépôt du silicium amorphe suite à l'équilibre chimique de rupture des liaisons faibles $Si - Si$ (voir 2.1.3.3). Leur répartition énergétique varie en fonction du niveau de Fermi dans la couche et donc du dopage. Elle peut être calculée en utilisant le modèle de réservoir de défauts (DPM). Ces états sont amphotères, c'est-à-dire que chaque état peut capturer ou ré-émettre 1 ou 2 électrons. On utilise dans ce cas la statistique des états amphotères [61]. Cette description peut néanmoins être simplifiée [82] : c'est le *modèle standard*, que nous utiliserons. Ce modèle décrit les défauts du silicium amorphe par un continuum d'états monovalents dans la bande interdite. Cette description standard est présente dans la plupart des outils de simulation, comme AFORS-HET dédié à la simulation 1D des hétérojonctions [83], ce qui nous permet de comparer nos résultats de simulation [79].

Conventions

On attribue le caractère donneur (+/0) à un défaut qui est neutre une fois rempli et qui est chargé positivement après avoir émis un électron. Par ailleurs, on attribue le caractère accepteur (0/-) à un défaut qui est neutre une fois vide et qui est chargé négativement après avoir capturé un électron. Les défauts donneurs sont par convention situés dans la partie inférieure de la bande interdite et les défauts accepteurs dans la partie supérieure. En effet, les impuretés se trouvant dans la configuration opposée ne sont pas appelées *défauts* mais *dopants* : contrairement à un dopant, un défaut a tendance à diminuer le nombre de porteurs libres.

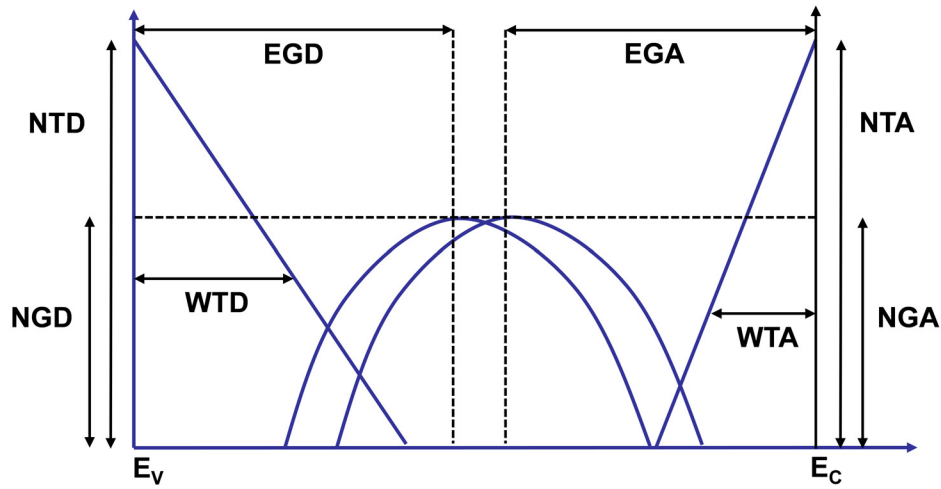


FIGURE 2.21 – Représentation des queues de bandes et des gaussiennes dans la bande interdite du silicium amorphe hydrogéné et définition des paramètres caractéristiques. Les lettres T et G font respectivement référence aux queues de bandes et aux gaussiennes. Ces dernières sont des représentations équivalentes en états monovalents (transitions à 1 électron) d'une gaussienne de liaisons pendantes, qui sont des états amphotères, alors NGD et NGA doivent être égaux.

Queues de bandes

Les états des queues de bandes exponentielles sont décrites par des états mono-électroniques dont la répartition est exponentiellement décroissante en partant du bord d'une bande vers l'intérieur du gap, comme représenté figure A.1. Les états proches de la bande de valence sont des états donneurs tandis que les états proches de la bande de conduction sont des états accepteurs. On note N_{TD} et N_{TA} leur densité d'états respectives :

$$N_{TD}(E) = NTD \exp\left(\frac{E_V - E}{WTD}\right) \quad (2.66)$$

$$N_{TA}(E) = NTA \exp\left(\frac{E - E_C}{WTA}\right) \quad (2.67)$$

Liaisons pendantes

Comme on l'a expliqué précédemment, on utilisera deux répartitions énergétiques de type gaussienne séparées par une énergie de corrélation pour modéliser les liaisons pendantes. Chacune des gaussiennes représente des états ayant la capacité d'émettre ou de capturer un seul électron. Une des gaussiennes a un comportement donneur et l'autre accepteur afin de décrire les deux transitions possibles que peut subir une liaison pendante. L'énergie de corrélation étant positive, la gaussienne la plus proche de la bande de valence est celle ayant le comportement donneur, comme représenté figure A.1. On note N_{GD} et N_{GA} leur densité d'états respectives :

$$N_{GD}(E) = NGD \exp\left[-\left(\frac{E - EGD}{WGD}\right)^2\right] \quad (2.68)$$

$$N_{GA}(E) = NGA \exp\left[-\left(\frac{EGA - E}{WGA}\right)^2\right] \quad (2.69)$$

EGD et EGA sont les centres des gaussiennes. Quant aux paramètres WGD et WGA, ils sont reliées à l'écart-type σ de la gaussienne par une relation de type $WGD = \sigma\sqrt{2}$. De plus, lorsqu'on parlera de quantité de défauts N_{GD} ou N_{GA} , on désignera respectivement les quantités intégrées de $N_{GD}(E)$ ou $N_{GA}(E)$ sur l'ensemble de la bande interdite $E_G = E_C - E_V$. N_{GD} ou N_{GA} s'obtiennent à partir des paramètres NGD, WGD, NGA et WGA par les formules 2.70 et 2.71.

$$N_{GD} = NGD \cdot WGD \cdot \sqrt{\pi} \quad (2.70)$$

$$N_{GA} = NGA \cdot WGA \cdot \sqrt{\pi} \quad (2.71)$$

Charge induite par les défauts

Les défauts dans la bande interdite du silicium amorphe sont partiellement ionisés et induisent des charges supplémentaires prises en compte dans le terme ρ_{def} du membre de droite de l'équation de Poisson 2.51. ρ_{def} est égale à la somme des charges des états donneurs inoccupés et des états accepteurs occupés :

$$\rho_{def} = Q_{TD}^+ - Q_{TA}^- + Q_{GD}^+ - Q_{GA}^- \quad (2.72)$$

Les expressions suivantes, utilisant des notations génériques, permettent de calculer les charges dues à des défauts de type donneur (indice D) ou accepteur (indice A) :

$$Q_D^+ = q \int_{E_V}^{E_C} N_D(E)(1 - f(E))dE \quad (2.73)$$

$$Q_A^- = q \int_{E_V}^{E_C} N_A(E)f(E)dE \quad (2.74)$$

f est la fonction d'occupation de la statistique Shockley-Read-Hall (SRH) [84] dont l'expression est donnée par 2.75, où v_e et v_h sont les vitesses thermiques des porteurs, σ_e et σ_h sont les sections efficaces de capture¹⁰. L'indice e se rapporte aux électrons et h aux trous. n_i et E_i sont respectivement la concentration de porteurs intrinsèques et le niveau de Fermi intrinsèque définis plus haut.

$$f(E) = \frac{v_e\sigma_en + v_h\sigma_hn_i \exp\left(\frac{E_i - E}{kT}\right)}{v_e\sigma_e \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_i - E}{kT}\right) \right] + v_h\sigma_h \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E}{kT}\right) \right]} \quad (2.75)$$

Taux de génération-recombinaison

Les défauts interviennent également au travers du terme de génération-recombinaison R . Le taux de génération-recombinaison R est lui aussi la somme des taux de recombinaisons SRH de chaque distribution de défauts :

$$R = R_{TD} + R_{TA} + R_{GD} + R_{GA} \quad (2.76)$$

L'expression du taux de recombinaison SRH (R_{SRH}) pour une distribution continue $N(E)$ de défauts vaut :

¹⁰. Chaque distribution de défauts possède ses propres sections efficaces de capture (Voir annexe A). Celles-ci sont considérées fixes quelle que soit l'énergie du défaut.

$$R_{SRH} = \int_{E_V}^{E_C} \eta(E) N(E) dE \quad (2.77)$$

$$\eta(E) = \frac{v_e v_h \sigma_e \sigma_h (np - n_i^2)}{v_e \sigma_e \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_i - E}{kT}\right) \right] + v_h \sigma_h \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E}{kT}\right) \right]} \quad (2.78)$$

Les mécanismes de génération-recombinaison peuvent être vus comme des processus de retour à l'état d'équilibre afin de minimiser l'énergie totale du système. Dans l'expression 2.78, le terme $np - n_i^2$ représente l'écart à cet équilibre. On distingue trois situations :

1. $np = n_i^2$: c'est l'état d'équilibre local, il n'y a ni génération ni recombinaison : $R = 0$.
2. $np > n_i^2$: il y a localement un excès de porteurs par rapport à l'équilibre. Les porteurs se recombinent et $R > 0$.
3. $np < n_i^2$: il y a localement un déficit de porteurs par rapport à l'équilibre. Il y a génération¹¹ de porteurs et $R < 0$.

La probabilité de recombinaison est d'autant plus importante que la durée de vie τ du porteur est faible. On relie cette durée de vie τ d'un type de porteur à sa vitesse thermique v et à la section efficace de sa capture σ caractéristique d'une densité N_{trap} de défauts par la relation :

$$\tau_{e,h} = \frac{1}{\sigma_{e,h} v_{e,h} N_{trap}} \quad (2.79)$$

Il faut cependant distinguer cette dernière durée de vie, valable localement, de celle que l'on peut mesurer par des techniques comme la photo-conductance en régime quasi-statique (QSSPC) [85]. Cette dernière est une valeur moyenne pour les porteurs minoritaires sur l'ensemble de l'échantillon et intègre les contributions de tous les mécanismes de recombinaison.

L'expression 2.78 montre aussi que les défauts les plus recombinaisons sont les défauts proches du niveau de Fermi intrinsèque E_i situé proche du milieu du gap.

2.2.3.4 Structure simulée et conditions limites

L'échantillon utilisé pour les mesures de conductivité, représenté ci-dessous figure 2.22, a été reproduit par des volumes finis en utilisant un maillage triangulaire dans l'outil de simulation ATLAS de Silvaco [69]. Cette structure permet de simuler la

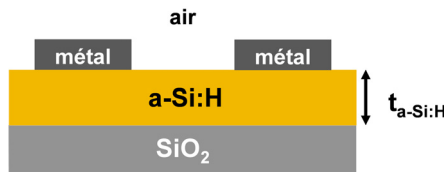


FIGURE 2.22 – Structure 2D simulée.

11. L'énergie apportée dans ce mécanisme de génération est d'origine thermique.

conduction 2D à l'obscurité et sous lumière, et notamment de prendre en compte l'effet de la résistance de contact métal/a-Si:H.

La résolution des équations aux dérivées partielles comme l'équation de Poisson nécessite de spécifier les valeurs que la solution (condition de type Dirichlet) ou la dérivée de la solution (condition de type Neumann) doit vérifier aux limites du domaine de simulation.

Interfaces non contactées

Des conditions aux limites réfléchives de type Neumann sont appliquées aux frontières du domaine qui ne sont pas des contacts (condition de symétrie). Elles sont représentées par les équations 2.80, 2.81 et 2.82. De cette façon, le courant ne peut entrer et sortir que par les contacts. En l'absence de charges à ces interfaces, la composante normale du champ électrique est nulle. Dans le cas contraire, il est préférable de définir explicitement les propriétés du diélectrique au contact, notamment sa permittivité. En effet, dans les cas où la densité de charges n'est pas nulle, ce qui peut être le cas à l'interface entre un diélectrique (matériau 1) et un semiconducteur (matériau 2), la différence des composantes normales des champs électriques de part et d'autre de l'interface est égale à la charge surfacique ρ_s .

$$\mathbf{n} \cdot (\epsilon_1 \cdot \nabla \psi_1) - \mathbf{n} \cdot (\epsilon_2 \cdot \nabla \psi_2) = \rho_s \quad (2.80)$$

$$\mathbf{J}_n \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (2.81)$$

$$\mathbf{J}_p \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (2.82)$$

Contacts

Selon le simulateur utilisé, on a généralement le choix entre deux conditions pour fixer le potentiel à la surface des régions semiconductrices contactées :

Condition de contact Schottky

La condition de contact Schottky permet de fixer le potentiel de surface ψ_s à une valeur qui dépend directement de la barrière de potentiel ϕ_b vue par les porteurs allant du métal vers le semiconducteur :

$$q\psi_s = \chi_{SC} + \frac{E_G}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_C}{N_V} - WF_M + qV \quad (2.83)$$

où V est la tension de polarisation appliquée au contact et WF_M est le travail de sortie du métal référencé par rapport au niveau du vide : $WF_m = \chi_{SC} + \phi_b$ pour un substrat de type n et $WF_m = \chi_{SC} + E_G - \phi_b$ pour un substrat de type p (cas de la figure 2.20 page 34).

Les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous (et les concentrations de porteurs n_s et p_s correspondantes) sont fixés par des conditions limites sur le courant. On en utilisera deux sortes, notamment :

– *Modèle d'émission thermoionique* :

$$\mathbf{J}_n \cdot \mathbf{n} = qv_n(n_s - n_0) \quad (2.84)$$

$$\mathbf{J}_p \cdot \mathbf{n} = qv_p(p_s - p_0) \quad (2.85)$$

où v_n et v_p sont les vitesses de recombinaison effectives au contact.

- *Recombinaison infinie des porteurs* : C'est notamment la condition par défaut dans ATLAS. Dans ce cas, ϕ_n et ϕ_p sont fixés égaux au potentiel V appliqué au contact : on dit qu'il y a recombinaison instantanée des électrons et des trous au contact. Cette condition représente le cas de vitesses de recombinaison infinies.

Condition de bandes plates

Disponible dans certains simulateurs, cette condition permet de fixer automatiquement le potentiel de surface ψ_s à l'interface entre le contact et le semiconducteur, de façon à satisfaire la condition de neutralité à l'interface (bandes plates) :

$$\psi_s = \phi_n + \frac{kT}{q} \exp\left(\frac{n_s}{n_i}\right) \quad (2.86)$$

$$= \phi_p - \frac{kT}{q} \exp\left(\frac{p_s}{n_i}\right) \quad (2.87)$$

Les concentrations de porteurs surfaciques n_s et p_s sont calculées de façon à respecter la neutralité électrique : $\rho_s = 0$, et avec $n_s p_s = n_i^2$. Cela revient à considérer qu'il y a recombinaison infinie des trous et des électrons au contact ($\phi_n = \phi_p = V$).

A noter qu'avec le simulateur ATLAS, la condition de contact ohmique (*neutral*) n'est pas équivalente à une condition de bandes plates dans le cas de structures avec des contacts métalliques sur des couches de silicium amorphe. En effet, après investigation, il est apparu qu'à ce jour les densités de pièges ionisés ne sont pas prises en compte pour calculer les concentration de porteurs en surface. De ce fait, le potentiel calculé automatiquement n'est pas correct : à l'équilibre il existe une courbure de bandes à la surface. La solution pour simuler une condition de bandes plates est alors d'utiliser une condition Schottky et de fixer manuellement le travail de sortie du métal de telle sorte à ce qu'il soit égal à celui du semiconducteur, comme dans le simulateur AFORS-HET [83].

Choix des conditions aux contacts

En l'absence de données de caractérisations fines du transport électronique au contact métal/a-Si:H, nous utiliserons des conditions de type Schottky, en fixant un travail de sortie effectif pour le métal et en utilisant l'hypothèse de recombinaison infinie des porteurs.

2.3 Résultats

2.3.1 Influence du dopage et des défauts sur la conductivité

Comme cela a été expliqué dans la première partie, le dopage du silicium amorphe hydrogéné est possible. On dope le matériau *in situ* pendant le dépôt PECVD en introduisant des gaz dopants. Pour le bore il s'agit du diborane de formule B_2H_6 dont le débit est exprimé ici en centimètres cubes par minute (sccm). En-dessous de 1sccm on parle de microdopage censé compenser le matériau intrinsèque naturellement de type n . Au-delà, le matériau devient de type p : l'écart entre le niveau de Fermi et la bande de valence diminue jusqu'à saturer à une valeur $E_{A_{min}}$ pour les plus forts débits [30]. Dans les chapitres suivants, certaines couches intrinsèques seront en fait des couches microdopées p , comme l'attesteront leurs énergies d'activation données par rapport à la bande de valence (voir annexe A).

Pour fabriquer des cellules HET à haut rendement il faut trouver un optimum de dopage qui maximise la conductivité tout en gardant une faible absorption optique et de bonnes propriétés de passivation une fois ces couches intégrées en cellule [39]. Les couches doivent être les plus conductrices possibles pour réduire la résistance série de la cellule. Or, au-delà d'une certaine concentration de dopants, l'efficacité de dopage diminue et la quantité de défauts dans le gap augmente, ce qui a pour effet de diminuer le gap optique et d'augmenter l'absorption des photons. Du fait de la très faible longueur de diffusion dans ces couches, les porteurs générés se recombinent rapidement et ne participent pas au photocourant. De plus, il semblerait néfaste pour la passivation des substrats cristallins d'avoir une couche trop dopée en Bore déposée sur la couche de passivation d'a-Si:H intrinsèque [77].

2.3.1.1 Mesures de conductivité en fonction du dopage

La figure 2.23 (a) représente les mesures de conductivité en fonction de la température de couches de silicium amorphe hydrogéné pour différents débits de B_2H_6 . A 100sccm la conductivité des couches est supérieure de 5 décades par rapport à un échantillon non dopé, en accord avec la littérature [30].

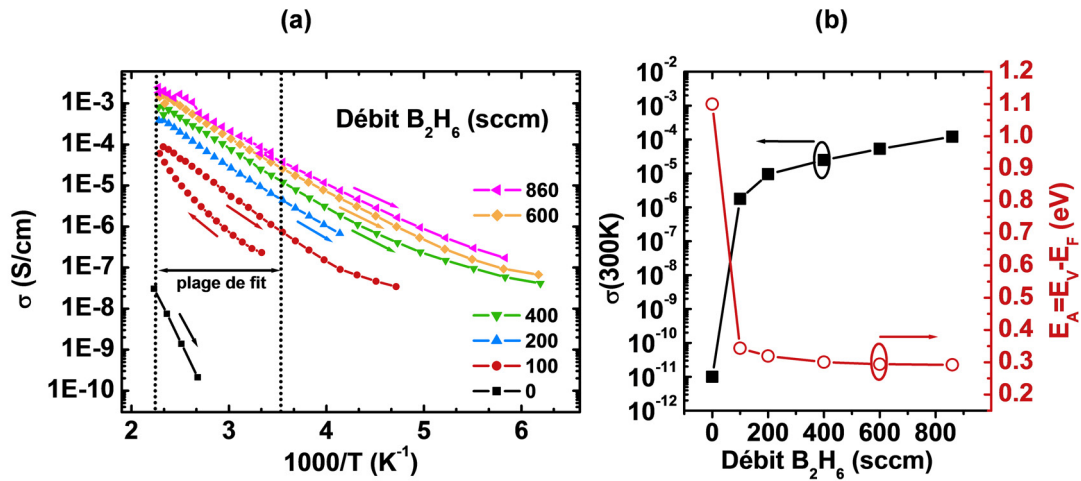


FIGURE 2.23 – (a) Mesures de conductivité des couches d'a-Si:H en fonction de $1000/T$ et du débit de gaz dopant. (b) Energie d'activation et conductivité à 300K extraites de (a).

L'énergie d'activation de chaque échantillon a été extraite dans la phase de refroidissement, entre 435K et 290K et tracée en fonction du débit de diborane en même temps que la conductivité extraite à 300K dans la figure 2.23 (b). La couche d'a-Si:H non dopée possède « intrinsèquement » un caractère *n*. La mobilité des électrons est généralement plus élevée que celle des trous ; la pente de la droite donne alors l'écart entre le niveau de Fermi et la bande de conduction E_C : nous obtenons $E_F - E_C = 0.9\text{eV}$. La valeur indiquée sur la figure 2.23 (b) est donnée par rapport à la bande de valence afin de pouvoir comparer E_A avec les couches dopées *p*. Le gap optique mesuré par la technique d'ellipsométrie [68] valant $\sim 2\text{eV}$, on a alors : $E_A = E_V - E_F = 1.1\text{eV}$.

Comme attendu, l'amélioration de la conductivité diminue pour les débits importants : on observe un effet de saturation de l'énergie d'activation à une valeur proche de 0.3eV dans notre cas.

2.3.1.2 Simulation de l'influence du dopage et des défauts sur l'électrostatique

Dans cette sous-section, l'influence des paramètres principaux des défauts sera illustrée à l'aide de simulations. L'objectif est de comprendre comment le dopage et les défauts introduits dans la bande interdite contrôlent l'électrostatique d'une couche unique de silicium amorphe hydrogéné. Les cas représentés ne correspondent pas forcément à des réalités expérimentales ; il est nécessaire de confronter les simulations aux mesures de conductivité afin de calibrer les modèles : cela sera fait en 2.3.1.3.

Dopage et défauts décorrélés

En réalité, la quantité de liaisons pendantes est corrélée au dopage du matériau. Toutefois dans un premier temps, nous avons voulu comprendre comment l'équilibre des charges s'établissait en faisant varier indépendamment le dopage et les densités des gaussiennes au milieu du gap comme explicité figure 2.24.

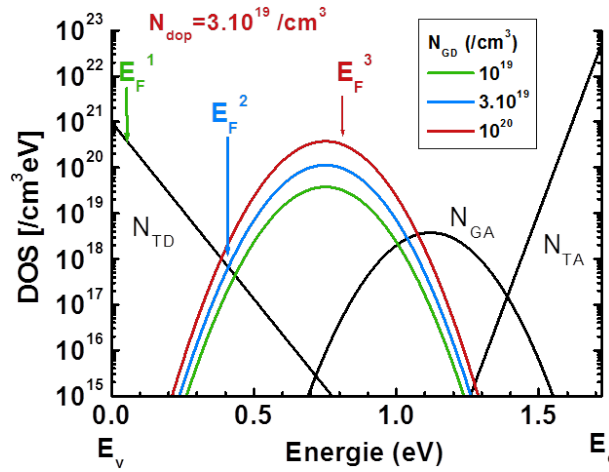


FIGURE 2.24 – Densité d'états dans la bande interdite du silicium amorphe hydrogéné introduite dans le simulateur. Le niveau de Fermi est indiqué pour trois valeurs de densité des gaussiennes (N_{GD}) différentes, et pour un dopage fixe ($N_{DOP} = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). N_{GA} est fixe dans cette étude car ce paramètre ne joue pas sur l'électrostatique pour ces conditions de dopage. Dans les études suivantes, plus complètes, on a bien gardé $N_{GA} = N_{GD}$. La valeur élevée de la densité de défauts représentée ici est choisie arbitrairement et correspond généralement aux valeurs maximales introduites dans les simulations.

En plus de nous permettre d'étudier l'influence des paramètres des modèles de défauts sur la valeur de conductivité, les simulations donnent également accès aux paramètres physiques tels que les concentrations de porteurs et la position du niveau de Fermi par rapport aux bandes. Autrement dit, nous avons deux façons d'estimer l'énergie d'activation E_A :

1. De la même manière qu'expérimentalement, en faisant une régression linéaire du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température.
2. En extrayant directement la différence $E_F - E_V$ des simulations dans le volume du matériau, qui correspond à la définition analytique de E_A . Rappelons que la position du niveau de Fermi à l'équilibre pour différentes valeurs de dopage p , donc indirectement $E_A(N_{DOP})$, est déterminée par la solution de l'équation $\rho(E_F, N_{DOP}) = 0$ (électroneutralité), $\rho(E_F, N_{DOP})$ étant donnée par 2.88.

$$\rho(E_F, N_{DOP}) = p(E_F) - n(E_F) - N_{DOP} + \rho_{def}(E_F, N_{DOP}) \quad (2.88)$$

Les valeurs reportées dans les figures suivantes sont celles extraites des coupes du diagramme de bandes à l'équilibre. Nous avons vérifié pour chaque couche que ces valeurs extraites étaient les mêmes, à une dizaine de milliélectronvolt près, que celles déterminées par régression linéaire.

Les calculs de $E_A(N_{DOP})$ sont montrés dans la figure 2.25. Quatre cas sont représentés :

1. Aucun défaut dans la bande interdite.
2. Uniquement les queues de bandes sont prises en compte.
3. Le modèle standard complet est pris en compte avec une densité pour les gaussiennes de $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$
4. Le modèle standard complet est pris en compte avec une densité pour les gaussiennes de $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$

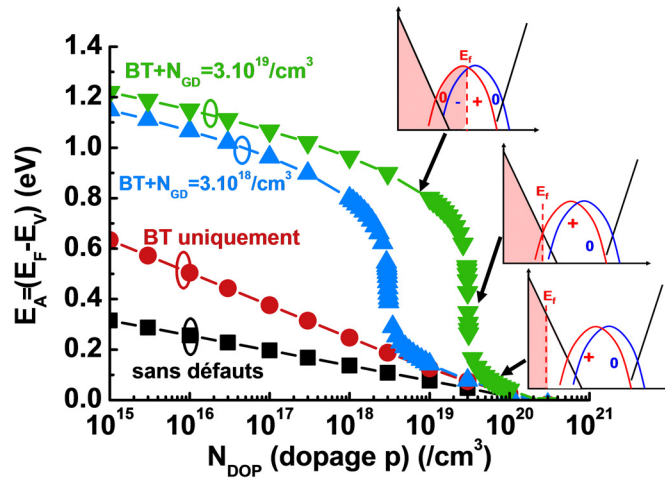


FIGURE 2.25 – Énergie d'activation extraite des simulations de couches simples de silicium amorphe hydrogéné en fonction du dopage et des modèles de défauts introduits.

Dans les cas 1 et 2, E_F évolue linéairement avec le logarithme du dopage comme dans le silicium cristallin¹². L'inclusion des queues de bandes ne modifie que la pente de cette droite. On remarque par contre que l'allure de la courbe est totalement modifiée lors de l'inclusion des gaussiennes et semble se traduire horizontalement d'une valeur constante entre les cas 3 et 4, à l'image de la densité d'états. On note alors qu'une transition brutale se produit dans les deux cas pour $N_{GD} = N_{DOP}$, correspondant au moment où le niveau de Fermi se situe proche du maximum de la gaussienne donneur. On peut en fait distinguer 3 régimes pour E_A en fonction de la valeur du rapport N_{GD}/N_{DOP} . Ceux-ci sont explicités clairement figure 2.26. Dans chacun des cas, un encart permet de visualiser la position de E_F par rapport aux défauts dans la bande interdite.

1. $N_{DOP} \ll N_{GD}$: La quantité de porteurs libres apportés par les dopants est si faible que le niveau de Fermi se rapproche de sa valeur intrinsèque au milieu du gap.
2. $N_{DOP} = N_{GD}$: Les liaisons pendantes chargées positivement compensent exactement les dopants actifs chargés négativement. Le niveau de Fermi se situe au minimum de la densité d'états, proche de l'intersection entre la queue de bande et la gaussienne donneur.

12. A la différence près que E_G n'a pas la même valeur dans le cas du silicium cristallin.

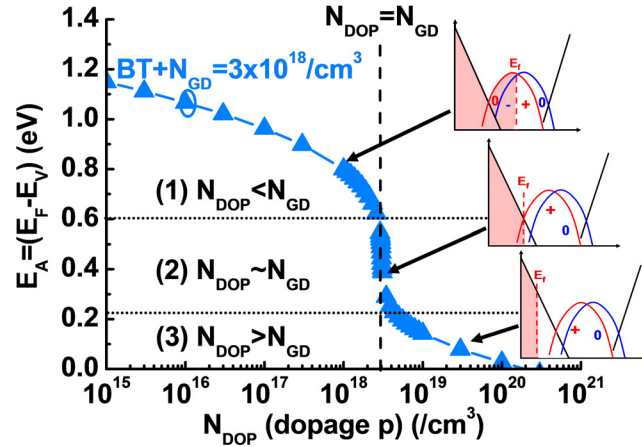


FIGURE 2.26 – Illustration des trois régions caractéristiques pour l'énergie d'activation extraite des simulations de couches simples de silicium amorphe hydrogénée en fonction du dopage dans le cas où une densité de gaussiennes est fixée à $N_{GD} = 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

3. $N_{DOP} \gg N_{GD}$: La densité de porteurs libres dépasse en nombre la quantité de défauts : on revient à une situation où l'électrostatique n'est plus du tout contrôlée par les gaussiennes.

Au travers de ces trois cas, nous avons un aperçu de l'effet de compensation des dopants par les défauts.

Dopage et défauts corrélés

D'autres simulations ont été réalisées en corrélant cette fois les défauts au dopage. Pour cela, on fixe le rapport N_{GD}/N_{DOP} à une certaine valeur β . Les figures 2.27 (a) à (d) montrent les résultats d'extraction de E_A et de la conductivité simulée à l'obscurité et sous illumination, pour $T = 300\text{K}$ et pour trois valeurs de β , chacune étant caractéristique d'un des trois régimes vu plus haut. Par ailleurs, en comparant les figures de gauche et de droite deux à deux, on peut constater l'effet du rapprochement ou de l'éloignement des gaussiennes de la bande de valence.

Pour des valeurs de dopage inférieures à 10^{13}cm^{-3} , le matériau peut être considéré comme intrinsèque dans les 3 cas : $E_F \sim E_i^*$. Cette valeur de E_i^* est déterminée par l'intersection des queues de bandes de valence et de conduction. Pour les valeurs de paramètres fixées ici, $E_i^* \sim 1.1\text{eV}$.

Pour des valeurs plus élevées de dopage ($N_{DOP} > 10^{15} \text{cm}^{-3}$), les valeurs de E_A et de σ dépendent fortement de la valeur de β et de EGD. On peut aussi constater une diminution de la photoconductivité par rapport à sa valeur intrinsèque du fait de l'augmentation importante des défauts profonds induisant une augmentation des recombinaisons.

Deux valeurs de β représentent des situations extrêmes :

1. $\beta = 10$: E_A et σ deviennent indépendants du dopage : E_F se fixe au milieu des deux gaussiennes donneur et accepteur.
2. $\beta = 0.1$: Les gaussiennes de défauts n'interviennent plus sur les valeurs de E_A et de σ qui suivent une évolution linéaire avec le logarithme du dopage.

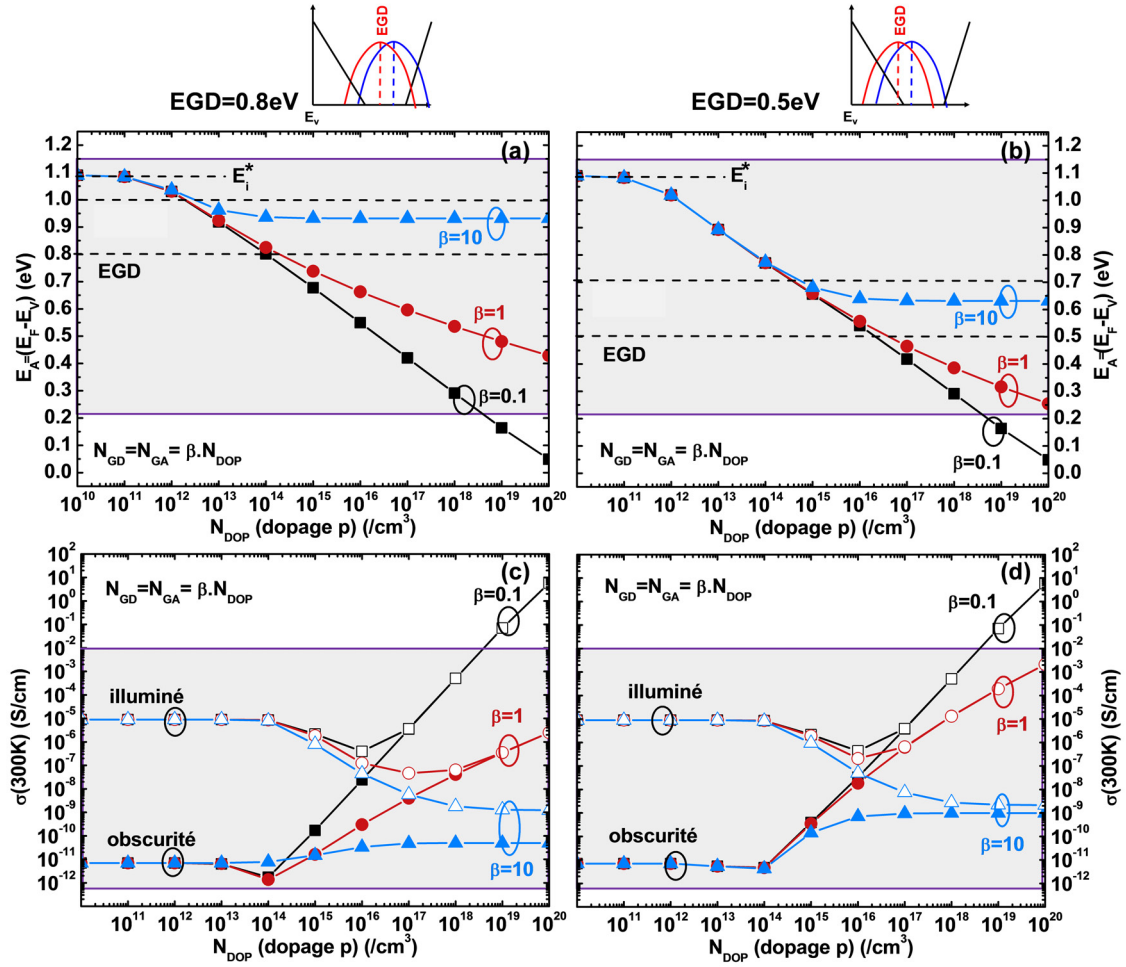


FIGURE 2.27 – Illustration de l'effet du paramètre β et de la position énergétique des gaussiennes sur les simulations de conductivité des couches d'a-Si:H en fonction du dopage. (a) et (b) : énergie d'activation. (c) et (d) : conductivité à 300K à l'obscurité et sous lumière. Dans les cas (a) et (c) $EGD = 0.8 \text{ eV}$ tandis que dans les cas (b) et (d) $EGD = 0.5 \text{ eV}$. Les zones foncées correspondent aux valeurs expérimentalement atteignables pour l'énergie d'activation et la conductivité.

Cette étude rapide permet de comprendre qu'il est nécessaire de faire varier le nombre de défauts profonds en rapport avec le dopage, sous peine de se trouver rapidement sur un point de fonctionnement en dehors de la réalité physique du matériau. Par exemple, il n'est pas possible expérimentalement de voir l'énergie d'activation s'approcher des bandes à moins de 0.2eV.

Les résultats pour $\beta = 1$ semblent être en meilleure cohérence avec les résultats expérimentaux de Spear [52] concernant la variation de la conductivité en fonction du débit de gaz dopant (voir figure 2.6). Dans la suite des simulations, nous fixerons systématiquement $\beta = 1$, toutefois, pour être plus précis, il serait nécessaire d'affiner ce paramètre via des mesures de défauts dans le gap [56, 67].

2.3.1.3 Calibration des modèles de la simulation

Dans cette sous-section, nous proposons une procédure de calibration en 3 phases pour reproduire, par simulation numérique, les mesures de conductivité en fonction de la température et du dopage. Les jeux de paramètres ainsi déterminés seront utilisés dans la suite pour la simulation des empilements de la cellule HET ; ils sont donnés dans l'annexe A.

Phase 1 : paramètres de densité d'états et dopage

En l'absence de données de caractérisations des défauts dans la bande interdite, nous fixerons les valeurs initiales de l'ensemble des paramètres en accord avec la littérature [78–80]. Chaque couche étant différente d'un laboratoire à l'autre, il faut ensuite ajuster le dopage et les paramètres du modèle standard de défauts afin d'obtenir l'énergie d'activation obtenue expérimentalement.

Comme expliqué précédemment, nous faisons en outre le choix de fixer $\beta = 1$; l'énergie d'activation est alors déterminée par l'intersection de la queue de bande de valence et de la gaussienne donneur. Toute modification de la pente de l'exponentielle décroissante, de la largeur des gaussiennes ou encore de la position énergétique de leur centre conduit donc à augmenter ou à diminuer E_A . Nous avons fait le choix de ne modifier que le dopage, donc également la hauteur des gaussiennes, et la position énergétique de ces dernières, comme illustré figure 2.27. Il est ainsi possible de reproduire l'ensemble des valeurs expérimentales de E_A .

A notre niveau, nous avons peu d'éléments pour fixer la valeur EGD ; nous utilisons $EGD = 0.5\text{eV}$ qui est une valeur minimale à respecter au regard de la littérature [50, 78]. En conséquence, dans notre cas, $E_A = 0.3\text{eV} \Rightarrow N_{DOP} = 10^{19}\text{cm}^{-3}$ pour une couche dopée standard¹³. Prendre $EGD = 0.8\text{eV}$ conduirait typiquement à considérer deux ordres de grandeur supplémentaires pour la valeur de dopage. Aller plus loin nécessiterait d'affiner ce paramètre EGD via des mesures de défauts dans le gap [56, 67].

Phase 2 : mobilités

Une fois l'énergie d'activation ajustée, il reste à déterminer la mobilité des porteurs. Dans le régime de fort dopage, où un type de porteur est majoritaire, la conductivité est directement proportionnelle à la mobilité du type. A savoir que dans le cas réel, la mobilité correspondant aux échantillons dopés est plus faible que celle des échantillons intrinsèques : cela s'explique par le fait que les couches dopées contiennent un nombre plus élevé d'impuretés et présentent un désordre plus important. La figure 2.28

13. On a aussi : $E_A = 0.7\text{eV} \Rightarrow N_{DOP} = 10^{15}\text{cm}^{-3}$ pour une couche micro-dopée et $E_A > 0.9\text{eV} \Rightarrow N_{DOP} < 10^{13}\text{cm}^{-3}$ pour une couche non dopée.

représente la conductivité simulée à $T = 300\text{K}$ en fonction du dopage pour trois valeurs de mobilité des trous encadrant celles généralement utilisées dans la littérature. Pour reproduire nos valeurs expérimentales, nous fixerons μ_p à $0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour $N_{\text{DOP}} = 10^{19}\text{cm}^{-3}$.

Ne disposant pas de caractérisations de photoconductivité en fonction de l'intensité lumineuse, les simulations sous éclairage de la figure 2.28 permettent une simple comparaison qualitative avec le comportement sous obscurité. Pour ajuster les mesures de photoconductivité, il faudrait disposer de caractérisations sous illumination (voir 2.2.1.1 : « Cas particulier sous lumière », page 22). On pourrait ainsi calibrer plus finement la mobilité ainsi que les paramètres comme les sections efficaces de capture, qui influent sur la durée de vie des porteurs photogénérés.

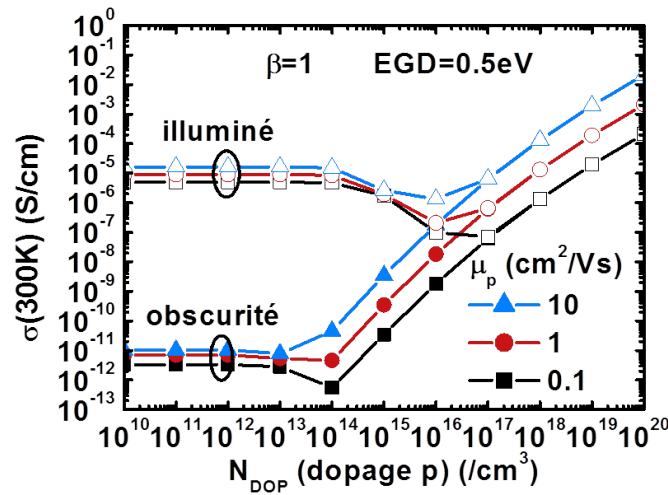


FIGURE 2.28 – Conductivité simulée à 300K à l'obscurité et sous lumière pour trois valeurs de mobilité des trous dans le cas où EGD est fixé à une valeur de 0.5eV [78]. La mobilité des électrons vaut $\mu_n = 10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. L'intensité de la source lumineuse est arbitraire. La longueur d'onde de la source est fixée à 660nm, ce qui correspond à la longueur d'onde des diodes électroluminescentes généralement utilisées expérimentalement pour avoir une photogénération la plus uniforme possible dans l'épaisseur de la couche.

Phase 3 : comparaison avec l'expérience

Une fois ces paramètres fixés, on peut vérifier que les simulations en fonction de la température reproduisent les mesures de conductivité.

Les résultats de la figure 2.29 sont un exemple d'ajustement pour une couche dopée. La superposition simulation-expérience est satisfaisante au-dessus de 300K, qui est la plage de validité du modèle de conduction dans les états étendus. Les paramètres utilisés sont donnés dans les tableaux en annexe A. Par contre, l'aspect incurvé de la courbe expérimentale de la figure 2.29 pour les faibles températures ne peut pas être reproduit par nos simulations. Pour cause, la conduction s'effectue dans ce cas dans les états de la bande interdite (voir 2.2.1), ce qui n'est pas pris en compte dans les simulations. On pourrait tenter d'améliorer ce résultat en incluant des modèles *hopping*, mais l'utilité serait faible pour notre application car la température de fonctionnement des cellules photovoltaïques est généralement supérieure à 300K.

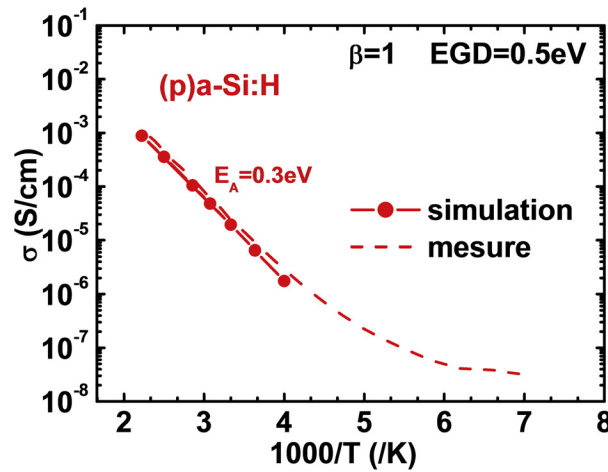


FIGURE 2.29 – Conductivité à l'obscurité simulée en fonction de la température. Les paramètres sont ajustés afin de reproduire les caractéristiques d'un échantillon dopé p (voir annexe A).

2.3.2 Influence du dépôt d'ITO sur la conductivité

Le dépôt d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) par dépôt physique en phase vapeur (PVD) est suspecté de dégrader fortement les interfaces dans une cellule HET du fait du bombardement de particules chargées et de la présence d'Ultra-Violets (UV) pendant les étapes du dépôt. Un léger recuit *in situ* ou post-dépôt à 200°C permet de guérir en partie les défauts engendrés. [86–90]

Nous avons donc cherché à savoir si une dégradation des couches de silicium amorphe pouvait se produire et induire une modification de leurs propriétés électroniques, notamment leur conductivité. Pour cela nous avons imaginé de comparer les mesures de conductivité en température d'échantillons d'a-Si:H dopés et intrinsèques dont certains ont subi un dépôt ITO et d'autres non. Le principe de cette étude est résumé dans la figure 2.30 : les dépôts de silicium amorphe ont été réalisés simultanément sur deux échantillons de verre (a) et (b). Le premier (a) est l'échantillon standard pour la mesure de conductivité et sert de référence, tandis que l'échantillon (b) a subi un dépôt puis un retrait d'ITO par gravure *HCl* avant l'évaporation des électrodes.

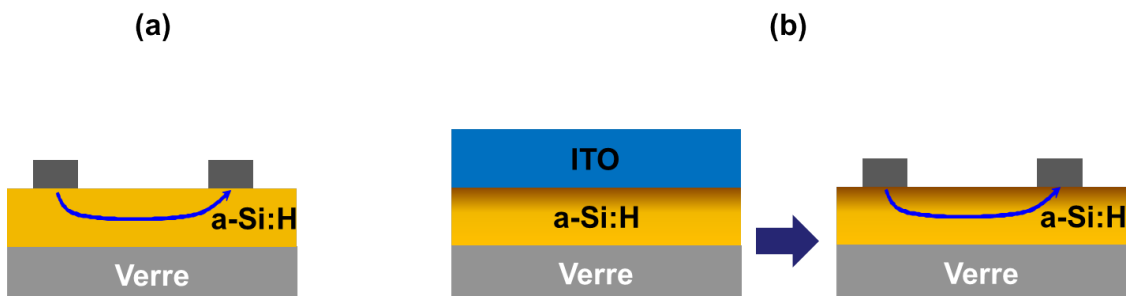


FIGURE 2.30 – Protocole de vérification de l'effet d'une dégradation éventuelle du dépôt d'ITO sur la couche a-Si:H.

Le tableau 2.1 récapitule les variantes expérimentales caractérisant chacun des échantillons réalisés pour cette étude. Ces dépôts sont représentatifs de ceux utilisés dans le procédé standard des cellules haut-rendement fabriquées à INES.

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Substrat verre	×	×	×	×	×	×
Dépôt 70nm a-Si:H intrinsèque	×	×			×	
Dépôt 70nm a-Si:H dopé <i>p</i>			×	×		×
Dépôt 100nm ITO 1 "standard"	×		×			
Dépôt 100nm ITO 2 "dégradant"		×		×		
Retrait ITO (gravure)	×	×	×	×		
Réalisation des contacts (Al)	×	×	×	×	×	×

TABLE 2.1 – Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales pour le dépôt des couches d'a-Si:H et d'ITO sont reportées dans les tableaux 2.2. A noter que les débits de silane et de diborane ont été ajustés pour conserver les mêmes conditions de pression pour les deux dépôts. Par ailleurs, deux conditions de dépôt d'ITO différentes ont été choisies : un échantillon bénéficiera d'un recuit *in situ* pendant le dépôt et sera micro-cristallin tandis qu'un autre se fera à température ambiante et restera amorphe. La dernière condition est censée représenter le pire cas, celui où aucun recuit thermique n'est susceptible de guérir les défauts éventuels.

	Puissance (W)	T (°C)	SiH ₄ (sccm)	H ₂ (sccm)	B ₂ H ₆ (sccm)
(i) a-Si:H	200	200	215	860	0
(p) a-Si:H	200	200	215	560	300

	Puissance DC (kW)	T (°C)	O ₂ (sccm)	Ar (sccm)
ITO 1	2,5	100 – 200	7	315
ITO 2	2,5	<i>T_{amb}</i>	7	315

TABLE 2.2 – Paramètres de dépôt PECVD et PVD respectivement des couches a-Si:H et des couches ITO 1 et ITO 2.

Les caractéristiques de conductivité en fonction de la température sont représentées sur la figure 2.31. Comme attendu, environ 5 ordres de grandeur séparent les conductivités des échantillons dopés et intrinsèques.

Parmi les échantillons dopés, la parfaite superposition des courbes dans la plage de température d'intérêt (300K à 440K) nous indique que la dégradation après dépôt d'ITO est négligeable. S'il existe des défauts induits par l'ITO, alors ceux-ci sont en nombre très inférieur par rapport aux défauts initialement présents.

Concernant les échantillons intrinsèques, on remarque que l'échantillon ayant subi le dépôt ITO sans recuit a une signature en température différente : son énergie d'activation est supérieure de 0.2eV par rapport à celle de l'échantillon témoin. Soulignons que cet écart est absent pour l'échantillon ayant subi le recuit thermique. La quantité de défauts présents dans ces échantillons non dopés étant initialement moins importante que dans les cas dopés, on peut faire l'hypothèse que l'écart de E_A témoigne d'une augmentation du nombre de liaisons pendantes due au procédé de dépôt d'ITO et que le recuit permet de « guérir » les défauts créés. L'erreur d'extraction de la conductivité sur ces échantillons pouvant conduire à une erreur systématique de 20% au maximum¹⁴, nous devons néanmoins être prudents par rapport à l'interprétation donnée à ces faibles

14. Voir 2.2.2.2.

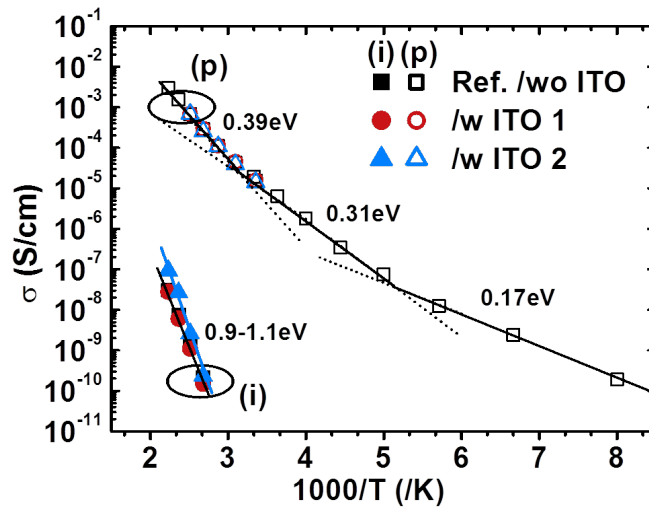


FIGURE 2.31 – Conductivité des échantillons dopés (symboles vides) et intrinsèques (symboles pleins) en fonction de $1000/T$. Les symboles carrés représentent les mesures d'échantillons témoins sans dépôt d'ITO. Les ronds et les triangles représentent les mesures d'échantillons ayant subi un dépôt d'ITO respectivement avec et sans recuit in situ à 200°C .

variations : cette technique n'est pas suffisamment sensible pour aller plus loin. Des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pourraient alors être utiles pour confirmer ou infirmer cette hypothèse de dégradation. L'étude de Demaurex *et al.* [89] utilise notamment cette dernière technique pour montrer que la micro-structure des couches d'a-Si:H est modifiée en partie à cause des UVs du dépôt ITO. Le processus mis en avant est celui du mécanisme réversible de rupture des liaisons faibles en liaisons pendantes cité dans la partie précédente. Cette étude met également en évidence que le recuit ne permet qu'un recouvrement partiel des propriétés de la couche ; il existe aussi des modifications irréversibles des liaisons chimiques, certainement dues à la diffusion de l'hydrogène.

En conclusion de cette étude, nous n'observons pas de modification significative des propriétés de conduction après dépôt ITO puis retrait de l'ITO pour les couches de 70nm de silicium amorphe dopées et intrinsèques. On peut se demander si nous aurions obtenu les mêmes résultats pour des couches plus fines, telles qu'on les trouve dans la cellule finale. Cependant, mesurer de telles couches est un défi expérimental, du fait de la très faible conductivité des échantillons. Il serait donc difficile de donner des interprétations sur des variations de conductivité des échantillons ayant été soumis au dépôt d'ITO. Dans la suite, nous allons d'ailleurs montrer que la conductivité mesurée dépend de l'épaisseur.

2.3.3 Conductivité en fonction de l'épaisseur

Nous avons vu que la conductivité des échantillons d'a-Si:H était très faible ; il est donc plus facile de mesurer des couches épaisses. Cependant, on peut se demander si les mesures sont représentatives des couches effectivement présentes dans le dispositif final. En effet, l'empilement standard de l'émetteur des cellules solaires HET est constitué de 3 à 9nm de couche dopée déposée sur une couche de passivation non dopée d'une dizaine de nanomètres [25].

2.3.3.1 Résultats expérimentaux

Afin d’étudier l’influence de l’épaisseur des couches, des essais de mesure de conductivité sur verre ont été réalisés pour différentes épaisseurs de couche dopée, de 10nm à 200nm. Les paramètres de dépôt des couches déposées sont les mêmes que les couches standards de la figure 2.23. Le débit de Bore est fixé à 300sccm. La conductivité étant *a priori* une donnée indépendante de l’épaisseur de la couche, on s’attend à extraire une conductivité de l’ordre de 10^{-5}S cm^{-1} ainsi qu’une énergie d’activation de 0.3eV quelle que soit l’épaisseur.

La figure 2.32 montre les résultats de caractérisations effectuées suivant le protocole établi en 2.2.2.3. On voit clairement un décalage des courbes vers les plus faibles valeurs de conductivité à mesure que l’épaisseur diminue. De même, l’énergie d’activation augmente en réduisant l’épaisseur, à partir de 50nm et en-deçà.

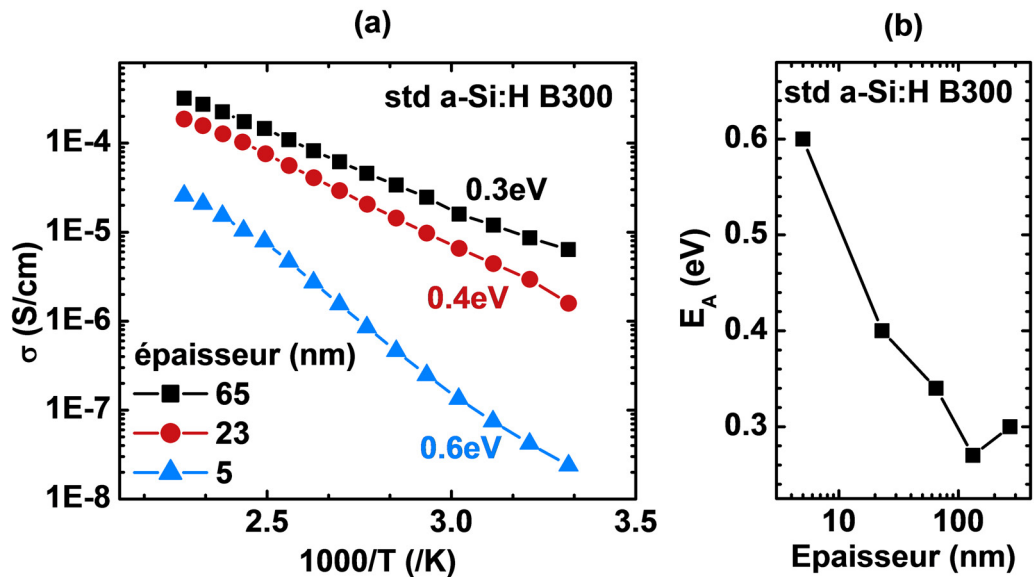


FIGURE 2.32 – (a) Mesures de conductivité en température à l’obscurité pour 3 épaisseurs différentes de silicium amorphe standard dopé p. (b) Énergie d’activation extraite des courbes de conductivité tracée en fonction de l’épaisseur des échantillons.

On peut soulever deux hypothèses pour expliquer ces observations :

1. La méthode employée ne permet pas d’extraire la conductivité intrinsèque du matériau, notamment à cause des effets de surface qui peuvent – pour ces dimensions – devenir prépondérants par rapport au volume.
2. Les propriétés de la couche ne sont pas uniformes entre les premiers et les derniers nanomètres déposés du fait du procédé de dépôt lui-même. En réalité, les premiers nanomètres de la couche p ne sont pas stables : dans cette région, appelée *couche d’incubation* [91], l’efficacité d’incorporation du dopage peut dépendre de l’épaisseur.

Nous allons maintenant confronter l’hypothèse 1 à des simulations de conductivité en fonction de l’épaisseur afin de mieux comprendre l’influence des interfaces.

2.3.3.2 Simulation

Charges de surface

On peut imaginer que des charges fixes sont présentes à la surface de la couche d'a-Si:H laissée à l'air libre ou encore à l'interface avec le substrat de verre. Dans cette étude de simulation, une densité de charges fixes Q_f est rajoutée à la surface de l'échantillon dopé p , comme représenté sur le schéma de la figure 2.33. Les paramètres du silicium amorphe sont ceux donnés en annexe. Une coupe transversale au milieu de la structure a été réalisée afin de montrer l'effet sur la courbure des bandes ainsi que sur les concentrations de porteurs dans le cas d'une épaisseur de 10nm. Les résultats sont montrés figure 2.34.

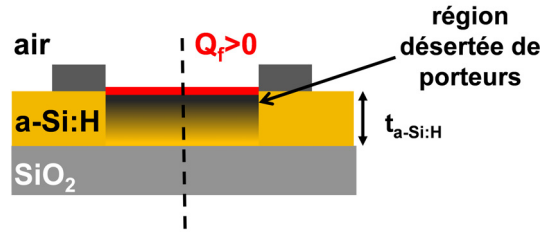


FIGURE 2.33 – Structure utilisée pour la simulation de l'effet de charges fixes à la surface du silicium amorphe hydrogéné dopé p ($E_A = 0.3\text{eV}$). La ligne en tirets est l'axe de coupe utilisé pour l'extraction des diagrammes de bandes.

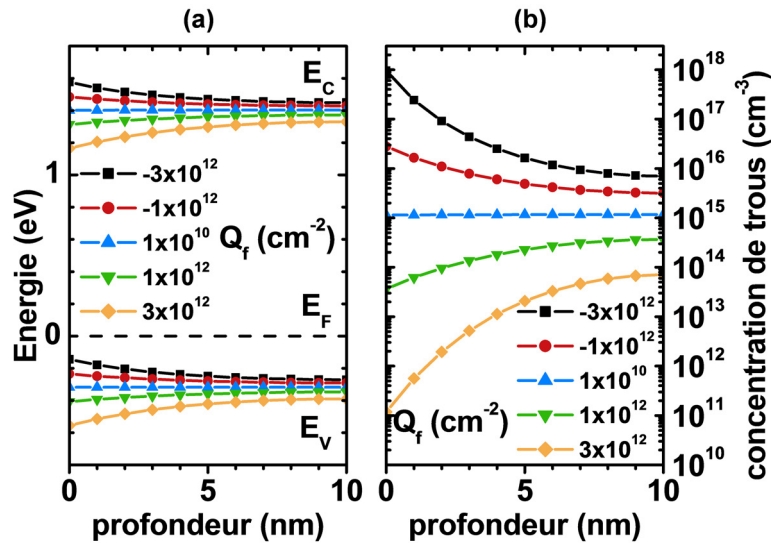


FIGURE 2.34 – (a) Diagramme de bandes et (b) concentration de porteurs majoritaires extraits d'une coupe transversale dans la structure simulée de la figure 2.33 pour différentes densités de charges fixes Q_f en surface.

Comme attendu, pour une densité aussi faible que 10^{10}cm^{-2} , aucune modification du diagramme de bande n'est visible : les bandes sont plates et la concentration de trous est égale à sa valeur d'équilibre dans toute l'épaisseur de la couche. Une densité plus élevée entraîne par contre une accumulation ou une désertion de trous en surface selon que la charge soit respectivement négative ou positive. On remarque également que l'épaisseur de la couche n'est pas suffisante pour que la valeur d'équilibre soit atteinte dans le volume du matériau. A 10nm de la surface, la concentration de porteurs est par

exemple réduite d'un facteur 10 pour une densité $Q_f = 3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. De même, l'écart entre E_F et les bandes passe de $\sim 0.3 \text{eV}$ à $\sim 0.4 \text{eV}$. Ces modifications du volume de la couche ont des répercussions sur la conductivité simulée en fonction de la température, comme le montre la figure 2.35. On constate que dans le cas où $t_{a\text{-Si:H}} = 10 \text{nm}$ et $Q_f = 3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$, l'énergie d'activation extraite à partir de la courbe est en fait la valeur effective que l'on extrait du diagramme de bandes dans la partie la plus éloignée de la surface et aussi la plus conductrice. On peut voir également que l'effet de cette densité de charge s'estompe à partir d'une trentaine de nanomètres d'épaisseur : on retrouve les caractéristiques du matériau à l'équilibre.

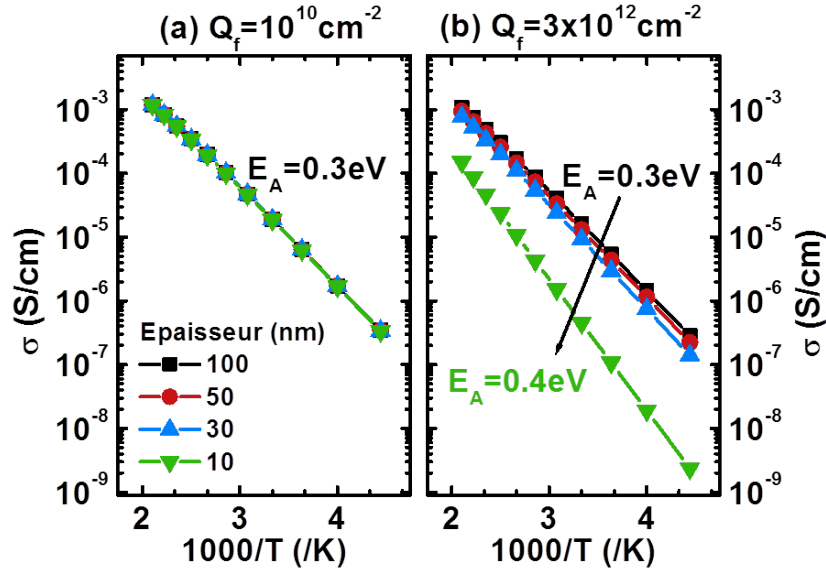


FIGURE 2.35 – Simulation de l'effet d'une densité de charge Q_f à la surface de la couche d'a-Si:H dopée sur sa conductivité en fonction de $1000/T$ et de l'épaisseur de la couche. (a) $Q_f = 10^{10} \text{cm}^{-2}$ et (b) $Q_f = 3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$.

En résumé, la présence d'une densité de charges plus ou moins importante à la surface du silicium amorphe de type p a pour conséquence : soit la formation d'un canal plus conducteur en surface pour des charges négatives, soit une réduction de la section du canal de conduction pour des charges positives. Dans ce dernier cas, il existe une épaisseur critique en-dessous de laquelle la conductivité ainsi que l'énergie d'activation revêtent des valeurs effectives dégradées.

Contacts

Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet de la différence de travail de sortie entre le métal de contact et la couche d'a-Si:H. Le travail de sortie du silicium amorphe de type p $WF_{a\text{-Si:H}(p)}$ est défini par la relation 2.89 :

$$WF_{a\text{-Si:H}(p)} = \chi + E_G - E_A \quad (2.89)$$

On notera ΔWF la différence entre le travail de sortie du métal noté WF et celui de l'amorphe $WF_{a\text{-Si:H}(p)}$ (voir schéma de la figure 2.20) :

$$\Delta WF = WF_{a\text{-Si:H}(p)} - WF \quad (2.90)$$

Dans les simulations, on fera l'hypothèse d'une recombinaison infinie des porteurs à l'interface. De cette façon, on n'étudiera que l'impact de ΔWF sur l'électrostatique.

Une coupe transversale a cette fois été réalisée sous un contact, comme indiqué sur le schéma de la figure 2.36.

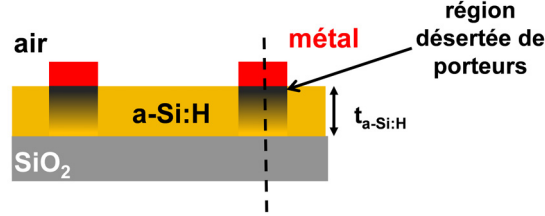


FIGURE 2.36 – Structure utilisée pour la simulation de l'effet d'une différence de travail de sortie entre les contacts métalliques et la couche de silicium amorphe dopée. La ligne en tirets est l'axe de coupe utilisé pour l'extraction des diagrammes de bandes. $E_A = 0.3\text{eV} \Rightarrow WF_{a-Si:H(p)} \sim 5.2\text{eV}$.

La couche dopée simulée est la même que précédemment, son énergie d'activation est d'environ 0.3eV ce qui donne $WF_{a-Si:H(p)} \sim 5.2\text{eV}$. La plupart des métaux ont des travaux de sortie inférieurs à cette valeur : il est donc très probable que $\Delta WF > 0$ dans la réalité. Dans ce cas, une désertion de trous se produit à l'interface avec le métal, comme le montre la figure 2.37.

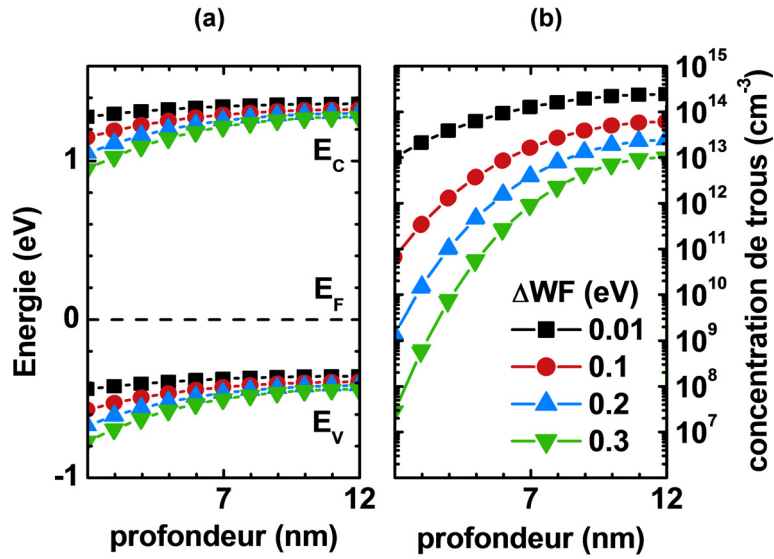


FIGURE 2.37 – (a) Diagramme de bandes et (b) concentration de porteurs majoritaires extraits d'une coupe transversale dans la structure simulée pour différentes valeurs de ΔWF , montrant l'effet de désertion de trous sous les contacts. $E_A = 0.3\text{eV} \Rightarrow WF_{a-Si:H(p)} \sim 5.2\text{eV}$.

On peut dresser les mêmes constatations que dans le cas précédent d'une charge fixe positive. Cependant cette fois-ci, c'est principalement la zone sous les contacts qui est affectée. Pour aller plus loin, la résistance spécifique de contact ρ_c a été extraite par simulation de la technique TLM et tracée dans la figure 2.38 en fonction de l'épaisseur de la couche pour trois valeurs de ΔWF (0.01 – 0.1 – 0.3eV). Un bon contact ohmique se caractérise par une valeur de $\rho_c < 10^{-3}\Omega\text{cm}^2$ [92]. Pour rappel, la valeur expérimentale de ρ_c extraite pour les couches dopées épaisses est de l'ordre de $10^6\Omega\text{cm}^2$: nous sommes donc loin du contact ohmique, cependant, nous avons vu que pour des couches épaisses

de 70nm, la résistance de contact restait négligeable par rapport à la résistance de la couche.

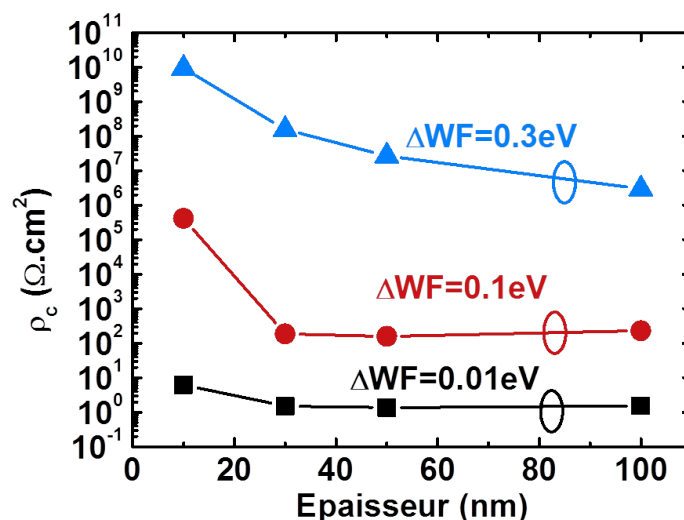


FIGURE 2.38 – Résistance spécifique de contact ρ_c , extraite par simulation de la technique TLM, en fonction de l'épaisseur de la couche et tracée pour trois valeurs de ΔWF .

Les résultats de simulation de la figure 2.38, indiquent que les valeurs $\Delta WF = 0.1 \text{ eV}$ et $\Delta WF = 0.3 \text{ eV}$ permettent d'encadrer la valeur expérimentale de ρ_c . Ces valeurs sont relativement faibles pour des électrodes d'aluminium : elles témoignent du caractère effectif du travail de sortie utilisé dans la modélisation. On peut donc confirmer qu'une désertion de trous existe sous les contacts de nos dispositifs expérimentaux. On voit aussi qu'en-dessous de 50nm la résistance de contact augmente de plusieurs ordres de grandeur. En conséquence, on ne peut plus négliger la résistance de contact dans nos mesures de conductivité de couches inférieures à 50nm et la linéarité des courbes courant-tension se dégrade.

La figure 2.39 illustre le cas où la conductivité n'est pas corrigée des résistances de contact. La pente des courbes pour les basses températures change à mesure que l'épaisseur de la couche diminue. Une valeur effective d'énergie d'activation de 0.6eV peut être extraite sur la partie basse de la courbe, correspondant en fait à la barrière de potentiel vue par les trous à l'approche du contact métallique ($\Phi_{bp} \sim E_A + \Delta WF$).

En résumé, nous avons pu déterminer qu'il se produit une désertion de trous sous les contacts des échantillons de mesure de conductivité, responsable des fortes valeurs expérimentales des résistances spécifiques de contact. Cette résistance de contact peut devenir prépondérante lorsque l'épaisseur de la couche est réduite en-deçà de 50nm et induire des erreurs d'extraction d'énergie d'activation si la technique TLM n'est pas utilisée pour justement s'en affranchir.

2.3.3.3 Bilan

La tendance de la figure 2.32 – à savoir l'augmentation de l'énergie d'activation des couches a-Si:H consécutive à la réduction des épaisseurs – peut donc être qualitativement et quantitativement expliquée en faisant intervenir :

- des charges fixes positives à la surface de l'échantillon ou à la surface avec le verre,
- une désertion de porteurs sous les contacts métalliques (désaccord du travail de sortie).

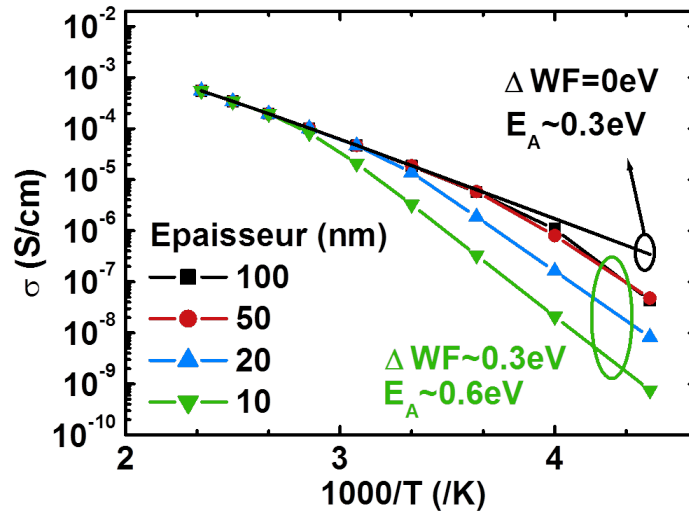


FIGURE 2.39 – Simulation de l'effet d'une différence de travail de sortie $\Delta WF \sim 0.3\text{eV}$ entre la couche d'a-Si:H dopée et les contacts métalliques sur sa conductivité simulée en fonction de la température.

Autrement dit, ces résultats vont dans le sens d'une limitation de la mesure plutôt que l'hypothèse 2 évoquée en 2.3.3.1, qui considère une inhomogénéité des premiers nanomètres déposés.

Il serait intéressant de réaliser des mesures physico-chimiques fines afin de vérifier l'hypothèse des charges. Le cas échéant, on pourrait éventuellement optimiser la phase de montée en température dans le protocole 2.2.2.3, afin de permettre le dégazage complet des molécules adsorbées en surface pouvant être à l'origine de ces charges fixes. Pour essayer de quantifier leur influence, on peut notamment imaginer de faire varier expérimentalement la densité des charges en surface des échantillons, comme dans [93].

L'optimisation des résistances de contact peut également être envisagée, en utilisant d'autres métaux que l'aluminium.

En raison de ces difficultés de mesures, nous privilégierons l'étude de la conductivité des couches épaisses.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique expliquant comment modéliser les défauts et le transport électronique des couches de silicium amorphe hydrogéné. Cette modélisation, qui se distingue de celle du silicium cristallin, repose sur la description d'une densité d'états particulière dans la bande interdite constituée de queues de bandes et de gaussiennes d'états profonds. En outre, la quantité de défauts profonds est fortement dépendante du dopage. Lorsqu'on dope a-Si:H, ces défauts compensent la majorité des dopants actifs. D'autre part, on quantifie le dopage effectif des couches d'a-Si:H en mesurant leur conductivité en fonction de la température. On extrait ainsi l'énergie d'activation (E_A), qui donne approximativement la position du niveau de Fermi par rapport aux bandes d'énergie à l'équilibre. En pratique, l' E_A minimale obtenue pour une couche dopée est de $0.2 - 0.3\text{eV}$. Par ailleurs, on distingue plusieurs modes de conduction dans ces couches, qui dépendent de la température. Lorsque la température est suffisante ($T > 300\text{K}$), la conduction est assurée par les porteurs libres présents dans les bandes, cependant leur concentration est très faible ($< 10^{16}\text{cm}^{-3}$), même pour

les échantillons dopés. A plus basse température, la conduction se fait préférentiellement via les états de la bande interdite, par mécanisme *hopping*.

Après avoir montré, par simulation, le rôle du rapport défauts/dopants sur l'équilibre électrostatique d'une couche épaisse d'a-Si:H, nous avons ensuite donné une procédure de calibration des paramètres des modèles qui permette de reproduire les mesures de conductivité dans une gamme de température correspondant au régime de conduction dans les bandes. Un certain nombre de paramètres restent fixés arbitrairement aux valeurs relevées dans la littérature. Pour être plus précis, il est nécessaire d'effectuer des mesures complémentaires de défauts dans le gap, en utilisant par exemple les techniques de photoconductivité statique ou modulée ou bien les techniques de spectroscopie des défauts.

Nous avons également mis en évidence une dépendance de la conductivité des couches a-Si:H avec l'épaisseur déposée : l'énergie d'activation augmente fortement à mesure que l'on réduit l'épaisseur des échantillons testés. Or, pour notre application, nous avons besoin de connaître précisément les propriétés des couches d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur, présentes dans les cellules HET. Cette modification de propriétés peut être révélatrice d'une couche d'incubation instable, mais peut aussi venir de limitations de la technique de mesure. Notre évaluation privilégie plutôt cette dernière hypothèse. Pour cause, la structure des échantillons est propice aux fuites ; or, la conductivité des couches, comprise entre $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour un cas intrinsèque et $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour un cas dopé, est très faible. En conséquence, il est délicat de mesurer des couches aussi fines que 10nm. De plus, nous avons montré par simulations que les résistances de contact métal/a-Si:H, tout comme la présence de charges aux niveaux des interfaces, induisent des extractions erronées d'énergie d'activation pour les couches très minces. Bien que la technique TLM soit utile pour s'affranchir des résistances de contact, elle est aussi très longue à mettre en œuvre et il n'est pas envisageable de l'appliquer en routine dans un contexte de développement industriel. Pour ces raisons, il est nécessaire de trouver d'autres techniques de mesures plus adaptées. A défaut, nous utilisons des couches épaisses pour calibrer les paramètres de la simulation.

Un résultat essentiel de ce chapitre réside dans le fait que la conductivité d'une couche fine d'a-Si:H est principalement conditionnée par le travail de sortie d'un métal qui la contacte, et peu par son dopage. Il est donc important de s'interroger sur les valeurs de travaux de sortie que peuvent avoir les couches d'ITO présentes dans les cellules HET. Cela constitue le sujet d'étude des chapitres suivants.

Caractérisation du travail de sortie effectif de l'ITO

3

Résumé du chapitre

Le travail de sortie des oxydes transparents conducteurs (TCOs) comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est un paramètre clé : connaître sa valeur est nécessaire pour comprendre l'alignement des bandes entre ce matériau et les autres couches semiconductrices présentes dans les dispositifs électroniques. Ce chapitre a donc pour objectif principal de déterminer les techniques de caractérisation les plus adaptées pour extraire le travail de sortie des couches d'ITO. Nous commencerons par une revue des propriétés importantes de l'ITO. Nous évaluerons ensuite 4 techniques classiques d'extraction du travail de sortie mais aussi 3 techniques originales empruntées au domaine de la microélectronique. Nous verrons notamment dans quelle mesure ces dernières peuvent pallier certains inconvénients des méthodes classiques.

SOMMAIRE

Résumé du chapitre	59
3.1 Propriétés de l'ITO	61
3.1.1 <i>Présentation générale de l'ITO</i>	61
3.1.2 <i>Structure cristalline et composition chimique</i>	61
3.1.3 <i>Propriétés électroniques</i>	63
3.1.4 <i>Propriétés optiques</i>	68
3.2 Présentation et évaluation des techniques	70
3.2.1 <i>Méthodologie d'évaluation</i>	70
3.2.2 <i>XPS/UPS</i>	73
3.2.3 <i>KFM</i>	78
3.2.4 <i>Analyse capacitive de diodes Schottky</i>	82
3.2.5 <i>Analyse des courants de diodes Schottky</i>	88
3.2.6 <i>Analyse capacitive de structures Métal-Oxyde-Semiconducteur (MOS)</i>	97
3.2.7 <i>Analyse des courants de fuite de structures MOS</i>	116
3.2.8 <i>IPE sur capacité MOS</i>	119
Conclusion du chapitre	131

3.1 Propriétés de l'ITO

3.1.1 Présentation générale de l'ITO

3.1.1.1 Quelles applications ?

L'ITO fait partie de la famille des TCOs de type n [94] dont la particularité essentielle est de combiner à la fois des propriétés conductrices ($\rho \sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) et de transparence dans le visible ($T > 90\%$) [95]. Assurant à ce jour des performances parmi les meilleures tout en résistant bien à l'humidité, et étant très bien connus du monde industriel [96, 97], les TCOs en couche mince à base d'Indium comme l'ITO sont encore les plus utilisés dans les applications de l'opto-électronique mais pas seulement [98–100] : grâce à leur propriété de réflectivité dans l'infrarouge, ils sont couramment utilisés en revêtement de surfaces vitrées qui filtrent la chaleur. Néanmoins, l'ITO assure principalement la fonction d'électrode transparente dans les écrans plats comme les LCDs à base de TFTs [86] ou les diodes électro-luminescentes organiques (OLEDs) [101], mais aussi dans les cellules photovoltaïques [100]. Dans les cellules à hétérojonction, l'émetteur de silicium amorphe est très peu conducteur par rapport aux émetteurs classiques des cellules à homojonction. L'utilisation de l'ITO permet alors d'améliorer le transport latéral des charges tout en servant de couche anti-réfléchissante [102].

3.1.1.2 Problématiques liées à son utilisation

Associée à la rareté de l'Indium, la forte demande dans les années 2000 due au succès des écrans plats a conduit à une augmentation importante des prix de l'ITO. Le développement de solutions de recyclage a certes permis de stabiliser le cours de l'Indium [103], mais pour satisfaire les besoins à long terme, les technologues doivent dès aujourd'hui rechercher des TCO sans indium et si possible compatibles avec les substrats souples. On peut citer parmi les meilleurs candidats à ce jour : l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) noté aussi ZnO:Al [104], mais aussi les matériaux multicouches [105, 106] ou les nanomatériaux [107] comme les nanotubes de carbone [108, 109] ou le graphène [110].

L'optimisation de l'ITO pour l'application des cellules photovoltaïques à hétérojonction consiste avant tout à établir le meilleur compromis entre sa conductivité électrique et sa transparence dans le visible – deux propriétés antagonistes – tout en maintenant la température de dépôt en-dessous de 200°C pour ne pas dégrader les couches de silicium amorphe ainsi que la passivation des substrats de silicium cristallin [102]. De même, le dépôt doit être le moins dégradant possible pour la cellule [89, 90]. L'optimisation des propriétés d'interface avec le silicium amorphe hydrogéné est aussi à prendre en compte. En outre, le travail de sortie du TCO est un paramètre clé : connaître sa valeur est nécessaire pour comprendre l'alignement des bandes entre les deux matériaux et ainsi chercher à minimiser la résistance de contact dans les empilements des cellules photovoltaïques [111]. Ce chapitre a donc pour objectif principal de déterminer la technique de caractérisation la plus appropriée pour extraire le travail de sortie de l'ITO utilisé dans les HET.

3.1.2 Structure cristalline et composition chimique

L'ITO est un oxyde d'indium non stœchiométrique dopé à l'étain. Sa structure cristalline est très proche de la structure bixbyite de l'oxyde d'indium de formule In_2O_3 dont le motif élémentaire est représenté figure 3.1 [112]. La maille d' In_2O_3 est constituée de 80 éléments et n'est pas représentée ici. Elle contient notamment 8 atomes d'indium

de type *I* et 24 de type *II* [112]. Sn est soluble dans In_2O_3 à hauteur d'environ 6% atomiques [112]. Une partie (δ) des atomes d'indium de la structure bixbyite est alors remplacée par des atomes d'étain. Ces derniers ainsi que les lacunes d'oxygène se comportent comme des donneurs d'électrons, permettant ainsi d'augmenter la conductivité du matériau.

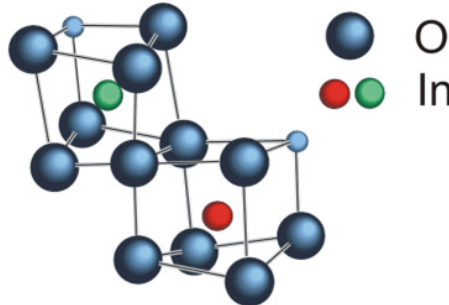


FIGURE 3.1 – Représentation du motif élémentaire de la structure bixbyite de l'oxyde d'indium. Deux sites Indium sont représentés : ils se distinguent par leurs environnements différents constitués de sites oxygène et de sites vacants [112].

Les propriétés des couches dépendent beaucoup du procédé d'élaboration choisi. Celles étudiées dans cette thèse ont été obtenues par la technique de dépôt PVD dite par *pulvérisation cathodique DC pulsée* à température ambiante ou à 200°C. Pour les échantillons déposés à température ambiante, un recuit thermique $T < 200^\circ\text{C}$ est réalisé afin de cristalliser le matériau [95]. La cible ITO utilisée est un mélange solide d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (SnO_2) de pureté 4N (99.99%) obtenu par frittage. La proportion, en pourcentage massique, d' In_2O_3 et de SnO_2 des cibles utilisées est respectivement de 90 – 10 ou 95 – 5.

L'ITO obtenu est généralement polycristallin et plusieurs phases caractéristiques sont présentes. Celles-ci peuvent être révélées par des techniques de diffraction des rayons X (XRD). La figure 3.2 représente un spectre de diffraction d'un échantillon ITO standard déposé au Leti.

Les plans (222) et (400) de la structure cristalline de l'oxyde d'indium, constitués uniquement de sites Indium sont typiques de cette structure cristalline et sont facilement repérables sur les spectres de diffraction X pour des valeurs de 2θ respectivement de 30.5° et 35.4° . En calculant la largeur à mi-hauteur¹ des pics de diffraction, on peut remonter à une information sur la taille des grains en appliquant la formule de Scherrer [113]. À noter que les conditions de dépôt comme la pression partielle en oxygène, la température de dépôt ou la puissance utilisée modifient la prépondérance des phases et la taille de grain [101, 114, 115]. On note généralement une diminution du pic (400) conjointement à une augmentation du pic (222) à mesure que la pression partielle d'oxygène est augmentée [115]. La prépondérance des pics (222) est révélatrice d'une orientation préférentielle des grains selon l'axe (111) et est liée à l'incorporation d'oxygène dans le film, révélée par la technique de spectroscopie X des photoélectrons (XPS). Cette technique, qui sera explicitée par la suite, permet en effet de quantifier les proportions atomiques des différents éléments constitutifs de la surface du matériau ($\sim 10\text{nm}$) comme l'Oxygène, l'Indium ou l'Étain. À l'inverse, les films dont le pic prépondérant est (400) ont leurs grains préférentiellement orientés selon (100) et sont déficitaires en oxygène. [116, 117]

1. En anglais : *full width at half maximum* (FWHM)

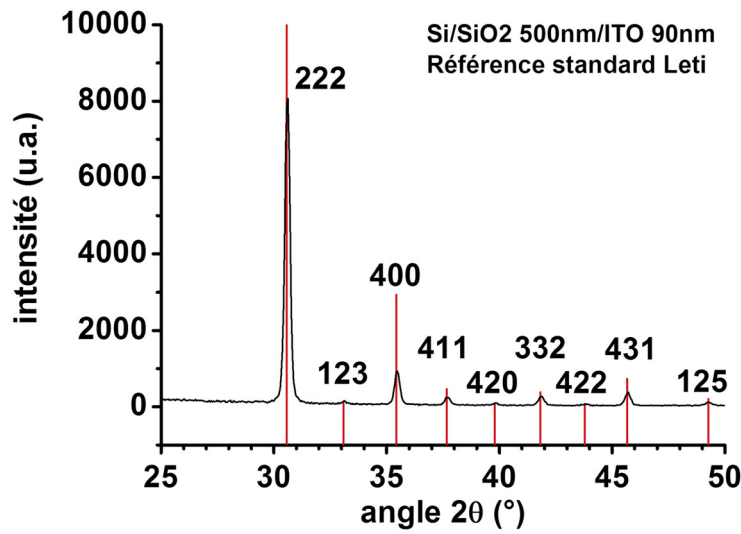


FIGURE 3.2 – Spectre de diffraction de l'ITO standard Leti superposé aux pics de référence de la fiche 01-089-4597 (pics de diffraction de l'oxyde d'indium cubique de formule $\text{In}_{1.875}\text{O}_3\text{Sn}_{0.125}$ [112]). Les indices (h,k,l) [13] de chaque plan de diffraction sont donnés en face de chaque pic. (Diffraction de poudre en incidence rasante ($\omega = 1^\circ$), balayage angulaire : $25^\circ < 2\theta < 50^\circ$, source de rayons X : $K_\alpha \text{ Cu}$).

3.1.3 Propriétés électroniques

3.1.3.1 Structure de bandes

Les propriétés de transparence et de conduction de l'ITO sont liées à sa structure de bande représentée figure 3.3 [98] et qui sera commentée dans les sous-sections suivantes. La bande de conduction de l'oxyde d'indium est composée des états In^{5s} tandis que la bande de valence est composée des états O^{2p} [118, 119].

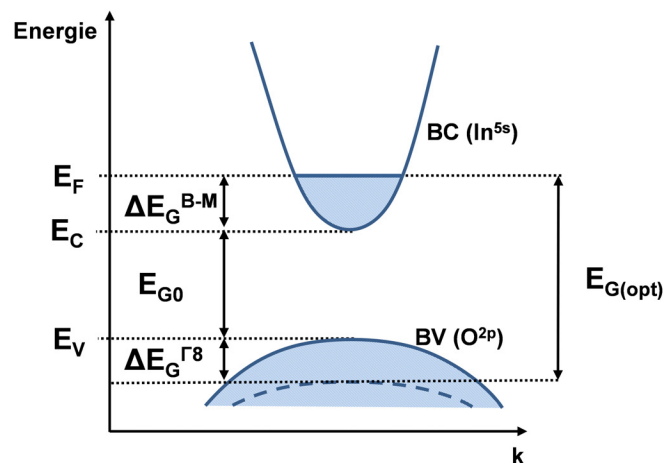


FIGURE 3.3 – Schématisation du diagramme d'énergie de la structure de bandes de l'oxyde d'indium dopé indiquant la distinction entre gap optique et le gap fondamental : ΔE_g^{B-M} est dû à l'effet Burstein-Moss [120] expliqué en 3.1.4.1, page 68 ; $\Delta E_g^{\Gamma 8}$ est la conséquence de transitions optiques interdites depuis le haut de la bande de valence [121].

3.1.3.2 Dopage

Pur, In_2O_3 est un isolant : le niveau de Fermi se situe au milieu du gap et sa bande de conduction est quasiment vide [119]. Le niveau de Fermi de l'ITO se situe quant à lui dans la bande de conduction : l'oxyde devient assimilable à un semiconducteur dégénéré : la conduction est de type métallique. Les fortes valeurs de concentration de porteurs de l'ITO ($N_e \sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$) proviennent du dopage par l'étain et des lacunes d'oxygène [94, 119] :

Lacunes d'oxygène ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$)

Les conditions de dépôts ou les recuits peuvent conduire à la désorption d'oxygène gazeux de la couche et à la création de lacunes d'oxygène : le matériau devient sous-stœchiométrique. L'équilibre chimique est le suivant :



$\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ représente un atome d'Oxygène en position normale, c'est-à-dire dans un site oxygène de la structure bixbyite, tandis que $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ est une lacune d'oxygène, chargée deux fois positivement. Chaque lacune crée un niveau électronique doublement donneur situé à 0.03eV [119] sous la bande de conduction permettant à deux électrons de peupler cette dernière. La formule de l'oxyde d'indium sous-stœchiométrique contenant x lacunes d'oxygène ($x < 0.01$ [122]) est :



Dopage substitutionnel (Sn^{\bullet})

Dans l'ITO cristallin, le mécanisme principal de création de porteurs est le dopage substitutionnel par les atomes d'étain. Ceux-ci créent des états donneurs (Sn^{5s}) très proches de la bande de conduction. A température ambiante, ils s'ionisent en Sn^{4+} [122] et libèrent des électrons qui viennent peupler le bas de cette même bande. La formule de l'oxyde d'indium contenant δ atomes d'étain substitutionnels ($\delta \gg x$) est [122] :

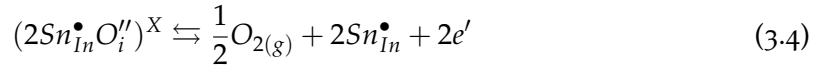


Contrôle du dopage

Il est possible de contrôler les propriétés électroniques de l'ITO en modifiant les conditions de dépôt comme la pression partielle d'oxygène gazeux p_{O_2} ou en réalisant des post-traitements comme les recuits thermiques sous atmosphère oxydante ou réductrice [114, 123, 124]. En effet, diminuer p_{O_2} fait pencher l'équilibre chimique 3.1 en faveur de la formation de lacunes d'oxygène : on obtient donc des films d'ITO dégénérés (riches en électrons). A l'inverse, une augmentation de p_{O_2} diminue le nombre de lacunes d'oxygène et la concentration en électrons. Un second mécanisme lié à l'oxygène provoque la diminution de l'efficacité du dopage : un fort débit d'oxygène favorise également la formation de défauts neutres $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i^{\prime\prime})^{\times}$ dits de Frank et Köstlin [122], dans lesquels deux atomes d'étain donneurs se lient à un oxygène accepteur en position interstitielle, ayant pour effet de diminuer le nombre d'électrons apportés par le dopage. Par conséquent,

2. Notations dites de Kröger-Vink

en plus de former des lacunes d'oxygène, un recuit en atmosphère réductrice permet de réduire ces groupements oxygène-étain et d'activer le dopage via l'équilibre chimique suivant [94] :



3.1.3.3 Conductivité et mobilité électronique

La conductivité de l'ITO est mesurée par la technique classique des 4-pointes équidistantes en ligne [13] sur des couches minces ($\sim 100\text{nm}$) déposées sur un substrat isolant ou bien en utilisant des structures dites de Van der Pauw [125]. L'expression de la conductivité de l'ITO est :

$$\sigma_{ITO} = qN_e\mu_n \quad (3.5)$$

Des mesures Van der Pauw exploitant l'effet Hall [13, 126] sont aussi très utiles pour extraire la concentration des porteurs majoritaires, ici les électrons, ainsi que leur mobilité Hall μ_H .

La mobilité est reliée à la durée de vie moyenne entre deux collisions τ_m par la relation 3.6, où m^* est la masse effective des électrons [13] :

$$\mu_n = \frac{q\tau_m}{m^*} \quad (3.6)$$

Des modifications des bandes d'énergies, par des contraintes notamment, peuvent éventuellement influencer sur la valeur de la masse effective des électrons, reliée à la courbure des bandes dans l'espace réciproque $E(\mathbf{k})$ [13], et donc sur μ_H [13]. Cependant, les variations de mobilité proviennent essentiellement de la modification de la durée de vie suite à l'évolution des propriétés de la couche. Les mécanismes pouvant réduire le libre parcours moyen des porteurs sont [122, 127, 128] :

1. La diffusion aux joints de grains, intervenant surtout dans les matériaux polycristallins. La mobilité augmente pour une taille de grain croissante [115]. Une charge d'espace s'établit à l'interface entre deux grains, créant une barrière de potentiel freinant le transport des charges. C'est un mécanisme dominant lorsque $N_e < 10^{19}\text{cm}^{-3}$ [128].
2. La diffusion par les impuretés ionisées. Les dopants ionisés ou les lacunes d'oxygène induisent une interaction coulombienne à plus ou moins longue distance avec les porteurs libres. C'est un mécanisme dominant lorsque $N_e > 10^{19}\text{cm}^{-3}$ [128].
3. La diffusion par les phonons (acoustiques ou optiques). Les phonons sont des quasi-particules liés à la vibration des atomes du réseau cristallin. A basse température, l'amplitude des vibrations diminue, entraînant une baisse de probabilité d'interaction avec les électrons. La mobilité limitée par ces interactions augmente donc à mesure que la température diminue.
4. La diffusion due aux défauts neutres. Ces défauts n'étant pas chargés, il n'y a pas d'interaction coulombienne à distance mais des collisions peuvent toutefois se produire lorsqu'un défaut se trouve sur la trajectoire d'un électron.

En considérant que chaque mécanisme est indépendant l'un de l'autre, on peut écrire que la mobilité totale est alors la somme des inverses des mobilités associée à chaque mécanisme précédent (règle de Matthiesen [13]).

En jouant sur les conditions d'élaboration, des mobilités jusqu'à $160\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ont déjà été mesurées pour des couches d'oxyde d'indium non dopées dont la concentration d'électrons ne dépasse pas 10^{18}cm^{-3} [129]. Cependant, la mobilité généralement constatée pour les échantillons standards d'ITO est d'environ 15 à $30\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. En augmentant la pression partielle d'oxygène, on peut constater d'abord une faible amélioration de la mobilité expliquée par la diminution des lacunes d'oxygène, puis une diminution notable de la mobilité du fait de la prépondérance de la diffusion par les impuretés [114].

Des limites théoriques ont parfois été avancées comme dans l'étude de Mergel *et al.* où la limite haute de la mobilité était estimée à $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en considérant uniquement le mécanisme de diffusion par les impuretés ionisées. On constate néanmoins que des alternatives ont été trouvées pour dépasser ces limites, comme le post-recuit hydrogène, permettant d'atteindre des mobilités de $145\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour $N_e > 10^{20}\text{cm}^{-3}$. Par ailleurs, parmi toutes les techniques, la technique de dépôt par laser pulsé (PLD) semble donner de meilleures mobilités que la technique plus industrielle par dépôt cathodique [128].

3.1.3.4 Travail de sortie effectif

Dans un semiconducteur, le travail de sortie est défini comme la position du niveau de Fermi relativement au niveau du vide. L'ITO étant dégénéré, le travail de sortie WF_{ITO} est donc inférieur à l'affinité électronique χ_{ITO} qui est la différence d'énergie entre le niveau du vide $N.V.$ et le bas de la bande de conduction E_C . E_V est la position du haut de la bande de valence référencée par rapport au niveau du vide. Cette quantité est parfois appelée énergie d'ionisation qI_p [130]. Toutes ces définitions sont illustrées dans un diagramme d'énergie donné en figure 3.4.

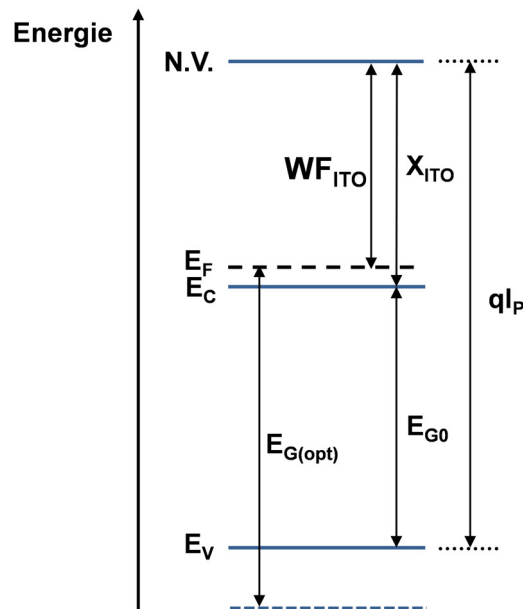


FIGURE 3.4 – Définition du travail de sortie (WF_{ITO}), de l'affinité électronique (χ_{ITO}), et du potentiel d'ionisation (I_p) de l'ITO dans un diagramme d'énergie référencé par rapport au niveau du vide (N.V.). $E_{G(opt)}$ est le gap optique et E_{G0} est le gap fondamental. E_F , E_C et E_V désignent respectivement le niveau de Fermi, le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence.

La technique la plus répandue pour mesurer le travail de sortie de l'ITO est la tech-

nique XPS/spectroscopie UV des photoélectrons (UPS) dont le principe sera étudié par la suite. Les valeurs reportées dans la littérature varient de 3.9eV à 5.53eV [131, 132]. Ce n'est cependant pas la seule technique utilisée.

Cette grande dispersion peut avoir plusieurs causes :

- **Modification des propriétés de volume** : La position du niveau de Fermi dans la couche et donc son travail de sortie dépend du dopage du matériau. Par exemple, comme on l'a vu précédemment, E_F s'élève plus ou moins dans la bande de conduction selon que la couche soit fortement ou faiblement déficiente en oxygène, ou que les dopants Sn soient actifs ou non. Par ailleurs, les positions relatives des bandes de conduction et de valence ne sont pas fixes : le gap fondamental E_{G0} est censé aussi varier avec la concentration d'électrons, sous l'effet du *band gap narrowing* (voir 3.1.4). Les variations du travail de sortie sont donc dues à la modification des *propriétés de volume* du matériau.
- **Modification des interfaces** : Ces différences peuvent provenir de limitations liées à la technique de mesure ou des états de surface du silicium conduisant au phénomène de *Fermi pinning* [13] dit aussi *ancrage du niveau de Fermi*. La valeur extraite est en pratique toujours une valeur *effective* différente de la valeur volumique du matériau. Par exemple, les techniques sondant les interfaces comme l'UPS sont sensibles aux dipôles et peuvent donner différentes valeurs de travaux de sortie selon le prétraitement de surface utilisé [133]. Les variations du travail de sortie sont donc dues en particulier à la modification des *propriétés des interfaces*.

La valeur volumique du matériau n'est pas forcément celle qui nous intéresse dans l'application des cellules à hétérojonction. Il s'agit, par contre, de déterminer la technique qui donnera la valeur la plus représentative de l'alignement des bandes entre l'ITO et le silicium amorphe. En effet, même si la connaissance de la valeur du travail de sortie d'une électrode est généralement la première étape dans la démarche d'optimisation d'un contact, les mécanismes physiques régissant les alignements de bandes, comme le *Fermi pinning*, peuvent rendre les performances du dispositif faiblement dépendantes de cette valeur.

Dans la suite du manuscrit :

1. On fera une étude théorique des différentes méthodes permettant d'extraire le travail de sortie effectif (EWF) de l'ITO afin de dresser un bilan des avantages et inconvénients de chaque technique ; on s'attachera notamment à démontrer l'intérêt, pour notre application, des techniques originales de mesure capacité-tension (C(V)) et photoémission interne (IPE) sur capacité MOS par rapport aux techniques I(V) et C(V) sur substrat de silicium cristallin (section suivante).
2. On fera une étude expérimentale de la sensibilité des techniques aux variations du travail de sortie de différents TCOs ; on essayera d'appuyer l'une ou l'autre des hypothèses, à savoir si la variation du travail de sortie de l'ITO est essentiellement due aux variations des propriétés de volume ou bien essentiellement due à la présence non négligeable de dipôles aux interfaces (chapitre suivant).
3. On essaiera de savoir si le travail de sortie effectif de l'ITO sur silicium amorphe hydrogéné est identique à celui que l'on peut mesurer sur d'autres substrats, afin de donner des indices sur la façon d'optimiser le contact en face avant des cellules à hétérojonction (chapitre suivant).

3.1.4 Propriétés optiques

3.1.4.1 Origine de la transparence dans le visible

On distingue deux transitions optiques dans l'oxyde d'indium : les transitions interbandes et intrabandes :

Les transitions interbandes

Suite à l'absorption d'un photon d'énergie supérieure au gap optique, un électron de la bande de valence est excité dans la bande de conduction. Longtemps estimé à environ 3.5 – 3.75eV [114, 119], le gap fondamental E_{G0} , indiqué sur la figure 3.3, est direct et a récemment été revu à la baisse par certains auteurs : $E_{G0} \sim 2.8 \pm 0.2\text{eV}$ [121, 124]. Il est important de noter que ces valeurs ne correspondent pas aux valeurs de gap optique E_G extraites des courbes d'absorption des couches d'oxyde d'indium. En effet, E_G peut varier d'environ 3.5 à un peu plus de 4eV [95]. Cette différence entre E_{G0} et E_G est due à plusieurs phénomènes particuliers :

1. L'effet dit de Burstein–Moss, connu depuis 1954, est propre aux semiconducteurs dégénérés. Les états du bas de la bande de conduction étant remplis, les transitions optiques ne peuvent se faire que d'un état de la bande de valence à un état situé au dessus du niveau de Fermi [120]. On note ce décalage d'énergie ΔE_G^{B-M} (voir figure 3.3) qui vaut [98, 114] :

$$\Delta E_G^{B-M} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left(\frac{3N_e}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3.7)$$

où N_e est la concentration en électrons et m^* est la masse effective réduite $1/m^* = 1/m_v^* + 1/m_c^*$ dont la valeur varie entre $0.35m_0$ [119] et $0.65m_0$ [134].

2. Hamberg et Granqvist expliquent qu'il peut également se produire une diminution du gap (*band gap narrowing* en anglais) sous l'effet des interactions électron-électron et électron-ion à mesure que la concentration d'électrons augmente, comme dans le silicium [13]. Ce mécanisme entre en compétition avec l'effet Burstein–Moss, et peut être un effet prépondérant dans certains cas de films possédant avant recuit des concentrations d'impuretés importantes dans la bande interdite [123].
3. L'étude de Walsh *et al.* en 2008, démontre que les transitions optiques du haut de la bande de valence vers la bande de conduction sont improbables pour des raisons de symétrie, ce qui a alors pour conséquence d'augmenter la valeur du gap optique. Les calculs effectués estiment le gap fondamental de In_2O_3 à environ 2.8eV [121, 135].

Ces fortes valeurs de gap optique expliquent la transparence de l'ITO en couche mince dans le visible—proche UV : les transitions optiques bande à bande ne peuvent se faire que pour des photons incidents de longueur d'onde inférieure à 350nm voire 300nm³.

Les transitions intrabandes

Comme pour les métaux, il existe aussi une baisse de transmission optique dans l'infrarouge [119] due au plasma ou gaz d'électron présent dans la bande de conduction des échantillons très dopés. Les quasi-particules de ce gaz entrent en oscillation du

3. Ces valeurs de longueur d'onde correspondent aux valeurs extrêmes données pour le gap optique de l'ITO : $\lambda(\mu\text{m}) \simeq 1.24/E(\text{eV})$ [13].

fait de l'excitation lumineuse : on les appelle des plasmons. Une résonance se produit lorsque la fréquence de l'onde lumineuse incidente est proche de la fréquence propre d'oscillation des plasmons ω_p . La longueur d'onde associée à cette fréquence est notée λ_p ⁴ et se situe dans l'infrarouge. Les photons de longueur d'onde supérieure à λ_p sont réfléchis. D'après le modèle de Drude, ω_p est proportionnelle à la racine carrée de la concentration d'électrons [119, 136, 137] :

$$\omega_p^2 = \frac{q^2 N_e}{m^* \epsilon_0 \epsilon_\infty} \quad (3.8)$$

ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_∞ est la constante diélectrique à haute fréquence de l'ITO ($\epsilon_\infty \sim 3.95$ [98]). Moins la couche est riche en électrons, plus λ_p se décale du visible vers l'infrarouge : la transmission optique des films augmente, comme l'illustre la figure 3.5. Placé en face avant des cellules, l'ITO doit laisser passer un maximum de

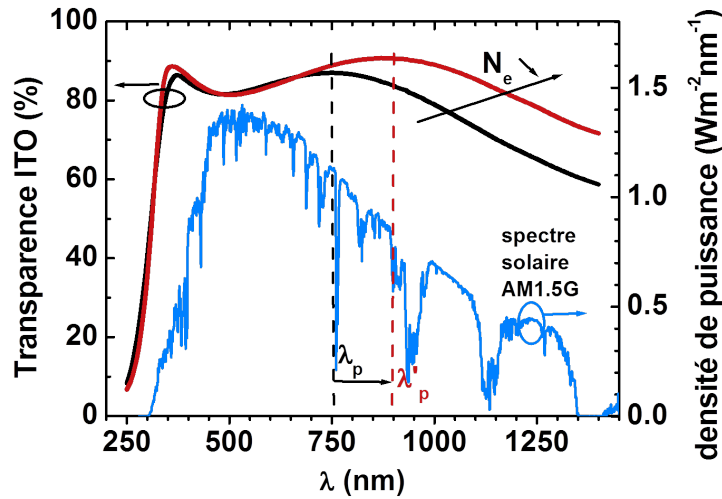


FIGURE 3.5 – Illustration de l'effet de l'augmentation de la concentration de porteurs sur la transparence de deux couches d'ITO calculée avec le simulateur OPAL [138]. Ces calculs sont réalisés à partir de mesures d'indices n et k par ellipsométrie. Le spectre solaire AM1.5G [139] est superposé pour illustrer l'intérêt de l'utilisation de l'ITO en face avant des cellules solaires.

photons correspondant au spectre d'absorption du silicium cristallin massif qui s'étend de 300nm à 1200nm. En conséquence, pour obtenir une transparence optimale dans le visible—proche infrarouge il est préférable d'avoir des échantillons moins dopés, ayant une concentration de porteurs moins élevée. C'est généralement cette dernière solution qui est recherchée pour les couches d'ITO placées en face avant des cellules. On a alors un compromis transparence-conductivité à considérer.

3.1.4.2 Caractérisation optique

Les caractérisations optiques de routine des couches d'ITO consistent en la réalisation de spectres de transmission sur des échantillons témoins déposés sur verre à l'aide de spectrophotomètres optiques ou bien consistent à effectuer des mesures par ellipsométrie [68] sur des échantillons témoins d'ITO déposés sur des substrats cristallins.

4. $\lambda_p = 2\pi c / \omega_p$, c étant la célérité de l'onde dans le milieu considéré.

Cette dernière technique permet de remonter aux indices n et k du matériau qui sont les paramètres optiques d'entrée des simulateurs comme ATLAS [69] ou OPAL [138, 140].

A partir de l'indice complexe k , on peut estimer la valeur du gap optique E_G de nos couches polycristallines. Dans le cas d'une absorption directe bande à bande et dans l'approximation des bandes paraboliques, le coefficient d'absorption $\alpha = 4\pi k/\lambda$ a pour expression [13] :

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_G)^{1/2} \quad (3.9)$$

E_G s'obtient alors en traçant $(\alpha h\nu)^2$ [115] en fonction de l'énergie et en effectuant une régression linéaire sur la partie basse de la courbe afin de repérer l'intersection avec l'axe des abscisses. D'autres auteurs utilisent une expression tronquée et tracent seulement α^2 [116, 123, 141]. Ces deux méthodes sont explicitées sur les figures 3.6 (a) et (b) ; on voit que les deux valeurs obtenues sont assez proches (0.05eV d'écart). Par la suite, on utilisera cette technique d'extraction du gap optique pour effectuer des comparaisons relatives des propriétés volumiques d'absorption entre les échantillons. Notamment, en considérant que l'effet Burstein-Moss prévaut sur l'effet de *band-gap narrowing*, la variation de gap optique permet de donner une indication qualitative sur l'évolution du dopage des matériaux, ainsi que sur leur travail de sortie.

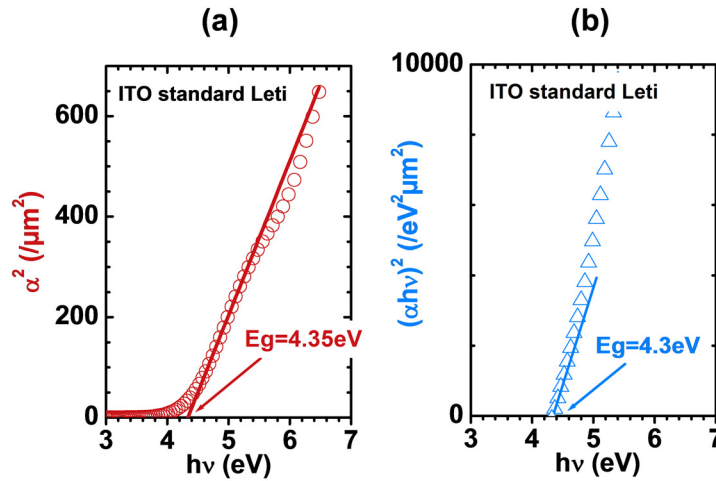


FIGURE 3.6 – Extraction du gap optique E_G de l'ITO standard Leti par deux méthodes équivalentes : (a) et (b). Ces couches n'étant pas parfaitement cristallines, il est fréquent de constater une queue d'absorption pour les énergies inférieures à E_G : elle peut provenir de l'absorption par les défauts dans le gap et est appelée Urbach Tail [135, 142].

3.2 Présentation et évaluation des techniques

3.2.1 Méthodologie d'évaluation

3.2.1.1 Techniques évaluées et objectifs

L'objectif principal de cette section est de revisiter des techniques d'extraction de travail de sortie de matériaux et d'évaluer leur application à l'étude des TCOs comme l'ITO. Cette évaluation se fera systématiquement pour chaque technique, après une présentation théorique rapide du principe de la mesure ainsi que de la méthodologie d'extraction.

Les techniques évaluées peuvent être regroupées en deux catégories :

1. Techniques classiques :
 - Spectroscopie externe des photoélectrons (XPS/UPS)⁵.
 - Microscopie à force atomique à sonde Kelvin (KFM)⁵.
 - Analyse de C(V)s et de mesures courant-tension-température (I(V,T)s) de diodes ITO/c-Si.
2. Techniques originales :
 - Analyse de C(V)s et des courants de fuite de capacités MOS à grille ITO comportant un biseau d'oxyde.
 - IPE sur des capacités MOS à grille ITO.

Les premières techniques, dites *classiques* sont celles qui sont les plus couramment citées dans la littérature pour extraire le travail de sortie de l'ITO, contrairement aux dernières, dites *originales*, qui ont rarement voire pas été appliquées à l'ITO. Celles-ci sont notamment empruntées au domaine de la microélectronique : ce sont en effet des techniques d'étude typiques des empilements de grille des dispositifs MOS. Nous verrons dans quelle mesure elles peuvent pallier certains inconvénients des méthodes classiques, notamment pour l'application visée dans cette thèse.

Les critères d'évaluation principaux sont les suivants :

- La technique rend-elle compte d'une information volumique ou d'interface ? Dans ce dernier cas, quelle est l'interface sondée ?
- La technique permet-elle facilement de s'affranchir des effets parasites ?
- La valeur extraite est-elle fiable, autrement dit, peut-elle être confirmée par une autre technique ?
- La technique rend-elle compte de la valeur effective présente dans le dispositif final ?

3.2.1.2 Dispositifs testés

Chaque technique s'appliquant à un dispositif électronique particulier, les équipes de salle blanche ont dû réaliser trois types d'échantillons :

1. Des échantillons témoins d'ITO (pleine plaque) d'épaisseur $\sim 80\text{nm}$:
 - sur substrat de silicium pour les caractérisations de routine comme l'ellipsométrie.
 - sur oxyde de silicium pour les caractérisations de routine comme la technique de mesure de résistivité ou d'effet Hall, mais aussi la caractérisation du travail de sortie par (XPS/UPS) et KFM⁶.
2. Des échantillons comportant des diodes Schottky (ITO/c-Si).
3. Des échantillons comportant des capacités MOS à grille ITO ou alliage aluminium-cuivre (AlCu) (témoin) ($\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ ou $\text{AlCu}/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$).

Pour ces deux derniers types d'échantillons, un masque de photolithographie existant a été utilisé (MOCA 200mm) permettant d'obtenir des surfaces actives homogènes et de tailles maîtrisées (voir figure 3.7).

Les plaques de silicium sont texturées : elles comportent des cavités réalisées par photolithographie dans une couche épaisse d'oxyde de silicium en surface des plaques,

5. Mesures sous-traitées au laboratoire de caractérisation physico-chimique de la plateforme de nano-caractérisation [143]

6. Les épaisseurs utilisées pour ces deux techniques sont réduites à 10nm pour sonder les premiers nanomètres du matériau déposé, et espérer obtenir les mêmes résultats que les techniques C(V) et IPE qui sondent l'interface inférieure.

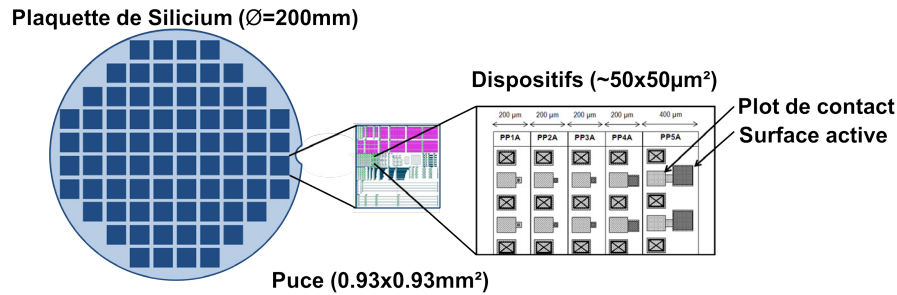


FIGURE 3.7 – (à gauche) Représentation schématique d'une plaquette de silicium 200mm soumise aux tests électriques. (au milieu) Zoom sur une puce photo-répétée contenant divers dispositifs. (à droite) Zoom sur les dispositifs principalement caractérisés dans cette thèse, de surface active croissante : $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$.

comme représenté figure 3.8 (a). Nous avons notamment montré qu'il était nécessaire d'effectuer un recuit ($T \sim 450^\circ\text{C}$) sous atmosphère hydrogénée afin de passiver les défauts initialement présents à l'interface Si/SiO_2 . Cette étape doit se faire avant les dépôts de la grille afin de ne pas risquer de modifier les propriétés de cette dernière.

Comme on l'a déjà évoqué, deux dispositifs différents sont réalisés : des capacités MOS et des diodes. Avec un oxyde en fond des cavités, on obtient des capacités MOS. L'épaisseur d'oxyde est variable et suit un profil de biseau. Pour obtenir des diodes, on doit retirer l'oxyde et nettoyer la surface du silicium avant les dépôts d'ITO ou d'AlCu par PVD sur l'ensemble de la plaque.

Pour les dispositifs témoins à grille AlCu, on effectue une étape de polissage chimique et mécanique (CMP) après le dépôt PVD pour isoler les dispositifs, cependant ce procédé n'est pas compatible avec l'ITO. Pour réaliser les dispositifs à grille ITO, une résine doit être déposée au préalable (fig. 3.8 (b)) pour permettre de protéger les zones actives avant des étapes de gravure sèche et ainsi permettre d'isoler électriquement chaque dispositif (fig. 3.8 (c)). Enfin, on enlève la résine pour obtenir le dispositif final (fig. 3.8 (d)).

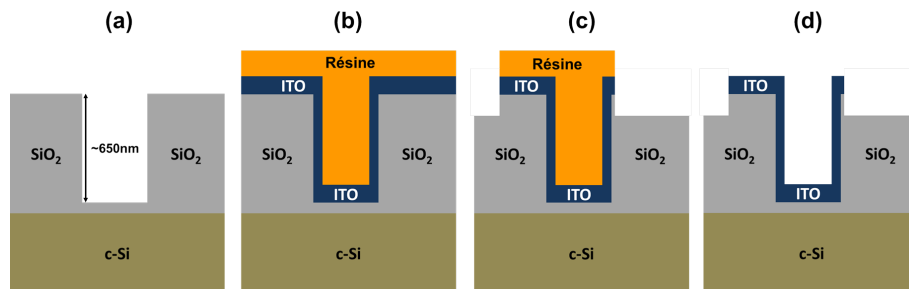


FIGURE 3.8 – Représentation simplifiée de quelques étapes de réalisation des capacités MOS à grille ITO étudiées dans cette thèse. Vues en coupe d'une cavité réalisée par photolithographie dans une couche épaisse d'oxyde de silicium à la surface d'une plaquette de silicium : (a) après formation des cavités (b) après dépôt de l'ITO et de la résine (c) après gravure et (d) après retrait final de la résine.

3.2.1.3 Matériaux étudiés

Le travail de sortie de 6 TCOs différents et 1 référence métallique ont été extraits à l'aide de ces techniques, à savoir :

1. ITO standard (Leti)

2. ITO optimisé (Leti)
3. ITO forte puissance (Leti)
4. ITO Institut National de l'Énergie Solaire (INES)
5. Oxyde d'indium (IO) (Leti)
6. Oxyde d'indium dopé au tungstène (IWO) (Leti)
7. AlCu (Leti)

Par souci de clarté, on s'attachera dans ce chapitre à comparer les résultats de ces techniques uniquement pour l'ITO standard. Les résultats concernant les autres TCOs feront l'objet des chapitres suivants.

3.2.2 XPS/UPS

3.2.2.1 Principe de mesure

Les techniques d'analyse physico-chimique par spectroscopie externe des photoélectrons XPS ou UPS [118, 131, 133, 137, 144–147] exploitent l'effet photoélectrique. L'échantillon à analyser est placé dans une enceinte sous ultra-vide et soumis à une source monochromatique de photons (voir figure 3.9). L'énergie $h\nu$ de ces photons est telle que des électrons de valence ou de cœur sont arrachés de la surface de l'échantillon et émis dans le vide. Ces photoélectrons sont ensuite collectés par un analyseur d'énergie cinétique relié électriquement à l'échantillon (non représenté sur le schéma simplifié). Ce spectre de photoélectrons contient aussi le signal correspondant aux électrons Auger et secondaires. Les premiers sont dus à la désexcitation d'un électron précédemment excité à un niveau d'énergie haut dans la bande de conduction. Les électrons secondaires sont, quant à eux, dus aux chocs inélastiques entre les photo-électrons émis et le réseau lui-même.

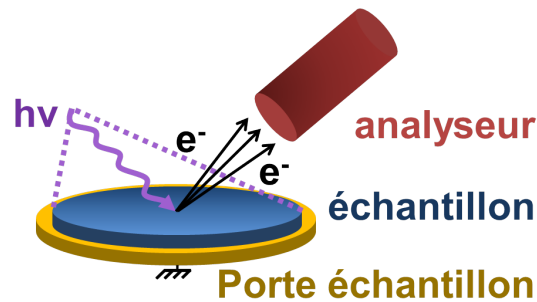


FIGURE 3.9 – Schéma simplifié d'une mesure de photoémission externe.

L'analyseur, contenant un spectromètre et un détecteur, a pour fonction de séparer les photoélectrons selon leur énergie cinétique. La figure 3.10 illustre à l'aide d'un diagramme d'énergie le principe physique d'obtention d'un spectre d'énergie cinétique. L'énergie $E_{K'}$ mesurée par l'analyseur est l'énergie cinétique $E_{K'}$ du photoélectron émis de la surface de l'échantillon additionnée d'une quantité $-qV_i$ due à la différence de travaux de sortie de l'échantillon (WF_e) et de l'analyseur (WF_a). On a :

$$qV_i = WF_a - WF_e \quad (3.10)$$

Ensuite, en sachant que l'énergie de liaison E_L d'un état i de l'échantillon est référencée par rapport au niveau de Fermi : $E_L = E_i - E_F$ et en s'aidant du schéma de la

figure 3.10, on peut exprimer E_L en fonction de l'énergie $h\nu$ de la source monochromatique, de l'énergie cinétique mesurée E'_K et du travail de sortie connu de l'analyseur :

$$E_L = h\nu - E'_K - WF_a \quad (3.11)$$

$$= h\nu - E \quad (3.12)$$

La largeur spectrale W est repérée par la position du niveau de Fermi et par le seuil de photoémission E_S comme indiqué sur la figure 3.10. Le travail de sortie de l'échantillon s'obtient alors par la relation :

$$WF_e = h\nu - W \quad (3.13)$$

La situation favorable pour la mesure du travail de sortie est lorsque $-qV_i$ est positif, c'est-à-dire que le travail de sortie à mesurer est plus élevé que celui de l'analyseur. Dans la pratique, on polarise l'échantillon par rapport à l'analyseur afin de s'assurer de cette condition et même d'en augmenter l'écart (non représenté sur le schéma).

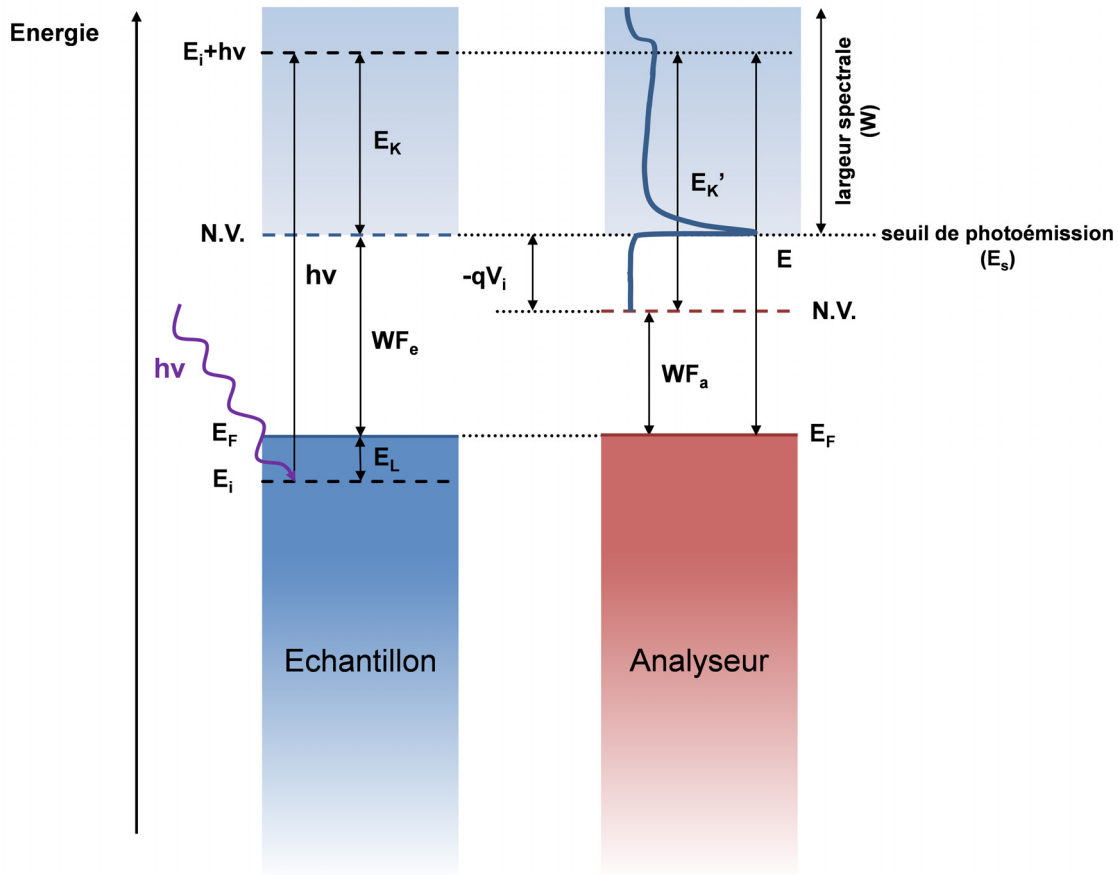


FIGURE 3.10 – Schéma de bandes expliquant le processus d'absorption de l'énergie $h\nu$ d'un photon incident par un électron situé à E_i possédant une énergie de liaison $E_L = E_i - E_F$. Dans son état excité, le photoélectron possède une énergie $E_i + hv$. L'excès d'énergie par rapport au niveau du vide $N.V.$ constitue son énergie cinétique E_K . La différence de travaux de sortie entre l'analyseur et l'échantillon $qV_i = WF_a - WF_e$ crée un champ électrique accélérant le photoélectron. L'énergie cinétique résultante est notée E'_K et sera mesurée par l'analyseur. Le seuil de photoémission E_S est déterminé par les photoélectrons de plus faible énergie cinétique ($E_K = 0$).

3.2.2.2 Limitations

Tout comme la longueur de diffusion des photoélectrons émis, la profondeur de pénétration des photons possédant de telles énergies est très faible ($< 10\text{nm}$). Par conséquent, ces techniques sont seulement sensibles à la surface supérieure de l'échantillon. Or, lorsque ce dernier est remis à l'air et stocké un certain temps entre le moment du dépôt et celui de l'analyse, sa surface est potentiellement contaminée (carbone, eau..) [146, 148]. Dans le cas où il n'est pas possible de réaliser des mesures *in situ*, c'est-à-dire directement après le dépôt et sans rupture du vide, il faut donc faire subir à l'échantillon un prétraitement permettant de s'affranchir de cette contamination externe. Pour l'analyse des échantillons d'ITO, on effectue par exemple un nettoyage de la surface par abrasion ionique (ions Ar^+ à forte énergie $\sim 500\text{eV}$). Même s'il n'est pas garanti que la surface ne soit pas abimée, cette dernière technique de nettoyage est préférable à celle consistant à chauffer l'échantillon à plus de 450°C et qui conduit à une modification de la structure cristalline de l'échantillon d'ITO. Il s'agit là d'une limitation majeure de ces techniques de spectroscopie de surface : le travail de sortie est très dépendant des conditions de préparation des échantillons [133, 148–150].

3.2.2.3 Analyse des résultats

XPS

Pour l'XPS, on utilise une source monochromatique de rayons X (raie K_α de l'aluminium : $h\nu = 1486.6\text{eV}$ ou la raie K_α de Magnésium : $h\nu = 1253.6\text{eV}$) permettant de sonder les électrons de cœur. La figure 3.11 représente un spectre XPS dit *de survol* obtenu pour un échantillon d'ITO. Chaque élément chimique possède une signature particulière constituée d'une série de pics d'intensité bien définis en énergie. L'analyse de ce spectre de fenêtre énergétique large nous renseigne sur la nature des éléments présents dans l'échantillon comme celle des liaisons chimiques. La résolution en énergie pour ce type de spectre est d'environ 1.2eV . Il est possible de faire une analyse quanti-

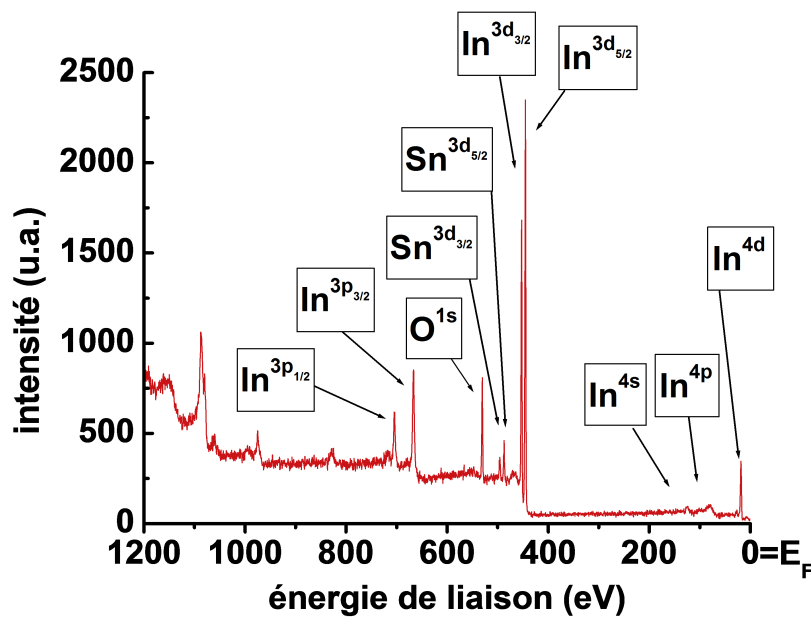


FIGURE 3.11 – Spectre XPS obtenu après abrasion ionique (ions Ar^+) de la surface d'un échantillon d'ITO standard Leti. Les flèches indiquent les pics caractéristiques des orbitales atomiques des éléments présents.

tative des espèces présentes à partir des intensités des raies mesurées en effectuant des spectres de plus haute résolution (0.6eV). La figure 3.12 donne les valeurs de concentration atomique en Oxygène, Indium et d'étain de l'échantillon standard Leti. Elles sont extraites par le programme de l'instrument à partir des spectres haute résolution respectifs (a), (b) et (c). Les résultats sont donnés dans le tableau 3.1. Mais encore, la partie

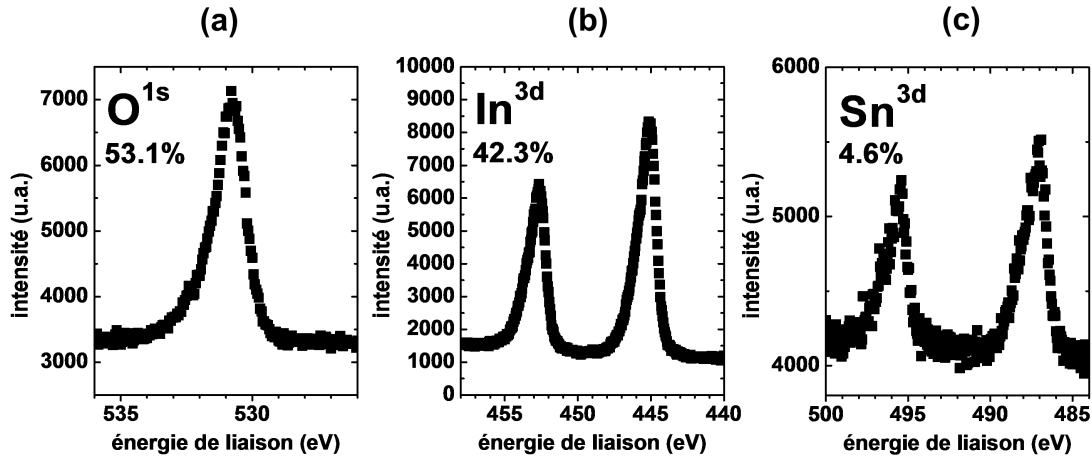


FIGURE 3.12 – Spectres XPS haute résolution obtenus après abrasion ionique (ions Ar^+ , 500eV) de la surface d'un échantillon d'ITO standard Leti : (a) pic O_{1s} (b) pics In_{3d} et (c) pics Sn_{3d} . A côté de chaque pic est indiquée la concentration atomique de l'élément correspondant donnée par le programme de l'instrument de mesure.

des faibles énergies de liaison de ces spectres haute résolution permet également de mesurer la position du haut de la bande de valence E_{VBM} par rapport au niveau de Fermi ($E_{VBM} = E_V - E_F$). La figure 3.13 montre la méthodologie d'extraction. On peut remarquer toutefois que la précision est faible à cause du bruit présent : la valeur extraite est ici $E_V - E_F = 3.6 \pm 0.3\text{eV}$.

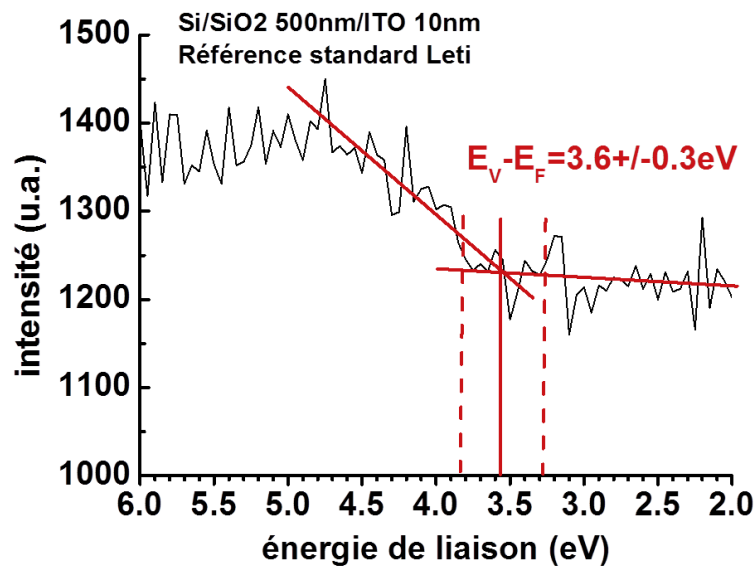


FIGURE 3.13 – Spectre XPS haute résolution obtenu après abrasion ionique (ions Ar^+ , 500eV) de la surface d'un échantillon d'ITO standard Leti et extraction de la quantité $E_{VBM} = E_V - E_F$.

XPS	composition (%)			$E_V - E_F$ (eV)
	O	In	Sn	
ITO standard Leti	53.1	42.3	4.6	3.6 ± 0.3

TABLE 3.1 – Concentrations atomiques en éléments Oxygène, Indium et Etain et position énergétique du haut de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi obtenues par analyse XPS de la surface d'un échantillon de 10nm d'ITO standard déposé sur SiO_2 .

UPS

Pour l'UPS, on utilise une source monochromatique d'énergie plus faible, située dans l'UV, typiquement en utilisant une lampe à décharge à Hélium ($h\nu = 21.2\text{eV}$) permettant de ne sonder cette fois-ci que les électrons faiblement liés comme les électrons de valence. Par conséquent, une plus grande résolution en énergie (0.1 à 0.2eV) peut être utilisée pour obtenir un spectre complet dans un temps raisonnable. Le spectre obtenu pour un échantillon d'ITO est représenté figure 3.14 : il est une image de la densité d'états de la bande de valence superposée au signal des électrons secondaires. Ce spectre a été obtenu en polarisant l'échantillon à 10V par rapport à l'analyseur. Ces 10V ont donc été retranchés aux valeurs d'énergies de liaison afin de faire correspondre le niveau de Fermi de l'analyseur avec l'origine des abscisses.

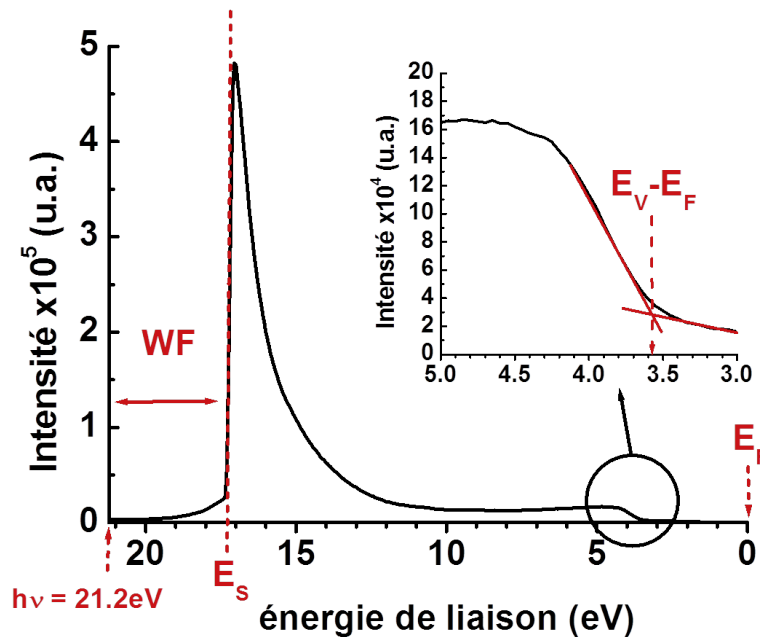


FIGURE 3.14 – Spectre UPS obtenu après abrasion ionique (ions Ar^+) de la surface d'un échantillon d'ITO standard Leti. Les flèches indiquent la position du niveau de Fermi E_F , le haut de la bande de valence E_V , ainsi que le seuil de photoémission (E_s) et l'énergie de la source ($h\nu = 21.2\text{eV}$) permettant d'obtenir le travail de sortie de l'ITO (WF). Les extractions donnent ici $E_V - E_F = 3.6 \pm 0.1\text{eV}$ et $\text{WF} = 3.9 \pm 0.1\text{eV}$.

Comme on l'a vu précédemment, le travail de sortie est défini à partir du seuil de photoémission (E_s). Ce dernier est repérable sur la figure 3.14 par un pic de très forte intensité pour les fortes valeurs d'énergie de liaison, sur la partie gauche du spectre.

On peut aussi extraire la position de E_{VBM} ⁷ par rapport au niveau de Fermi E_F situé à $E_{liaison} = 0$ (voir partie agrandie de la courbe). L'énergie E_V référencée par rapport au

7. E_{VBM} est parfois appelé offset de bande de valence (VBO) [151].

niveau du vide se déduit alors des deux valeurs précédemment extraites, à savoir WF et E_{VBM} , par l'équation 3.15. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.2.

$$E_V = N.V. - E_F - (E_V - E_F) \quad (3.14)$$

$$= WF + E_{VBM} \quad (3.15)$$

UPS	EFW (eV)	E _V (eV)
ITO standard Leti	3.9 ± 0.1	7.5 ± 0.2

TABLE 3.2 – Travail de sortie et position énergétique du haut de la bande de valence de l'ITO standard extraits par UPS (valeurs référencées par rapport au niveau du vide).

En résumé, les deux techniques donnent la même valeur de $E_V - E_F = 3.6\text{eV}$ pour cet échantillon standard. Cependant, c'est la valeur déterminée l'UPS qui détient la meilleure précision : 0.2eV absolus. On remarque que cette valeur est supérieure à la valeur du gap fondamental de l'oxyde d'indium donné dans la littérature à 2.8eV, ce qui laisse penser que E_F se situe dans la bande de conduction, à environ 0.8eV du bas de la bande. Cette dernière hypothèse est cohérente avec les résultats de travaux précédents [152]. La valeur de $WF = 3.9 \pm 0.1\text{eV}$ se situe toutefois parmi les plus faibles de la littérature pour l'ITO (voir 3.1.3.4). Différentes hypothèses sont suggérées pour l'expliquer. Notamment, la pulvérisation des ions Argon est suspectée de diminuer la concentration en Oxygène de la surface [133], ce qui provoquerait une élévation du niveau de Fermi en surface. Une hypothèse plus générale est souvent formulée en évoquant la présence d'un dipôle en surface du matériau [149], éventuellement due à la modification chimique de la surface induite par le bombardement UV pendant la mesure [148]. Ce dipôle provoquerait alors l'abaissement de la barrière de potentiel à franchir pour l'émission des électrons dans le vide.

En utilisant les valeurs extraites, on peut estimer la valeur de l'affinité électronique de notre échantillon : $\chi = E_V - E_{G0} = 4.7\text{eV}$ en prenant $E_{G0} = 2.8\text{eV}$. Il existe donc un écart entre l'extraction de $E_{VBM} = 3.6\text{eV}$ par XPS/UPS et la valeur de gap optique extraite avec la méthode du α^2 , comme on l'a vu en 3.1.4.2 ($E_G = 4.35\text{eV}$). Cet écart peut s'expliquer de différentes manières :

- La technique de photoémission met en évidence le gap indirect [152], tandis que la méthode optique révèle le gap direct.
- Comme on l'a déjà évoqué en 3.1.4.1, des calculs récents [121, 146] indiquent qu'il existe bien un décalage systématique d'environ 0.8 à 1eV entre le gap optique et $E_V - E_F$ pour l'oxyde d'indium dû à des transitions interdites⁸.

3.2.3 KFM

3.2.3.1 Principe de mesure

La microscopie à force atomique (AFM) en mode Kelvin (KFM) permet de réaliser des cartographies de topographie et de travail de sortie sur un même échantillon [145, 153]. Le principe de cette technique repose sur la mesure d'une différence de potentiel entre deux matériaux en contact : la pointe et l'échantillon. Cette différence de potentiel

8. Les calculs sont cependant effectués dans le cas non dopé de l'oxyde d'indium ; on peut penser que cet effet puisse disparaître pour l'ITO. En effet, dans le cas de forts dopages, les conditions de symétrie évoquées dans ces études ne sont plus rigoureusement satisfaites.

est appelée V_{CPD} ⁹ et est reliée à la différence des travaux de sortie WF_1 et WF_2 des deux matériaux :

$$V_{CPD} = \frac{1}{q}(WF_2 - WF_1) \quad (3.16)$$

Pour obtenir le travail de sortie absolu de la surface de l'échantillon à partir de V_{CPD} , il faut connaître le travail de sortie de la pointe utilisée. Or, cette dernière valeur peut varier dans le temps : il s'agit donc d'une mesure relative. En pratique on utilise des échantillons témoins dont on connaît le travail de sortie pour calibrer la mesure : typiquement un matériau à faible travail de sortie comme l'aluminium (Al) et un matériau à fort travail de sortie comme le ruthénium (Ru). La technique KFM est aussi une technique sensible à la surface de l'échantillon. Les résultats peuvent donc être fortement influencés par les contaminations ou l'oxydation des surfaces [154].

La mesure est réalisée en deux passes schématisées figures 3.15 (a) et (b) :

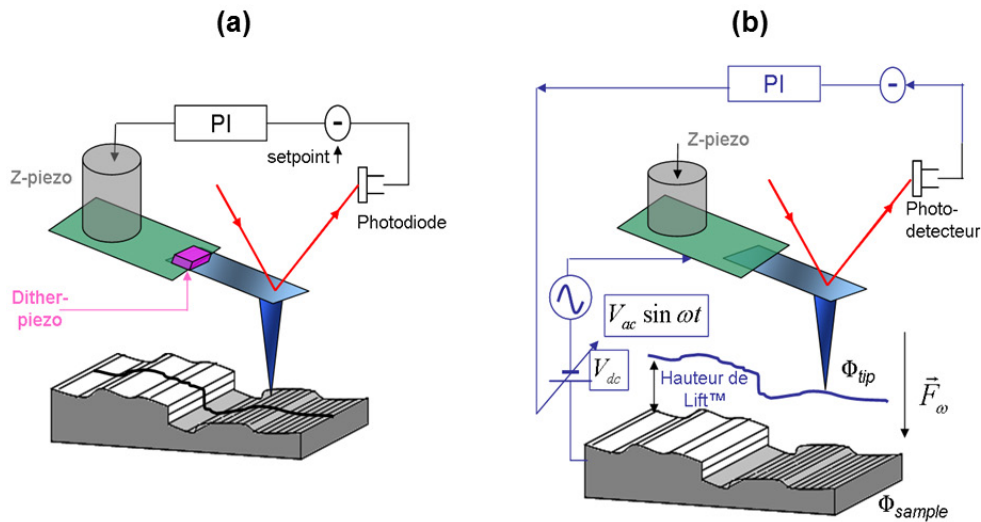


FIGURE 3.15 – Schéma de fonctionnement de la technique KFM double passage [145]. Le premier passage (a) consiste à mesurer la topographie en mode tapping de l'AFM. Le deuxième passage (b) consiste à mesurer la différence de potentiel V_{CPD} entre la pointe et le matériau en annulant la force résultante \vec{F}_ω par l'application d'une tension V_{DC} égale à V_{CPD} .

- (a) Le premier passage consiste à mesurer la topographie en mode de contact intermittent (dit *tapping*) de l'AFM. Dans ce mode, le cantilever¹⁰ est mis en oscillation par un élément piézoélectrique. Lorsque la pointe se rapproche de l'échantillon, les forces répulsives ou attractives d'interaction avec la surface vont modifier l'amplitude des oscillations et induire une déviation d'un faisceau laser mesurée par une photodiode couplée à une détection synchrone. L'amplitude est maintenue constante grâce à une boucle de rétroaction qui agit sur l'élément piézoélectrique contrôlant l'altitude de la pointe. L'amplitude étant reliée à la force d'interaction, on a donc un relevé topographique de l'altitude de la pointe à force atomique constante. Une image type est donnée figure 3.16 pour un échantillon standard ITO Leti. Par ailleurs, le déphasage entre le signal de commande et la mesure des oscillations permet de donner d'autres informations comme la visco-élasticité de la surface de l'échantillon [155] (non utilisé ici).

9. CPD pour *Contact Potential Difference* en anglais.

10. Poutre micrométrique sur laquelle est fixée la pointe AFM nanométrique.

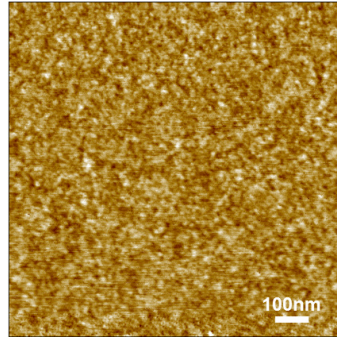


FIGURE 3.16 – Image AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) de la surface d'un échantillon standard ITO Leti mesuré en atmosphère N_2 anhydre. L'amplitude de variation d'altitude est de 5nm entre les zones sombres et les zones claires. Référence de la pointe : BG-75E #81.

- (b) Lors du deuxième passage, la pointe est maintenue à une distance constante ($LH = 10 - 50\text{nm}$) de la surface de l'échantillon (*lift mode*) en utilisant les informations de topographie de la première passe. Cette fois-ci, le cantilever n'est plus soumis à l'excitation mécanique de l'élément piézoélectrique mais soumis à une tension V_{bias} , somme d'une tension sinusoïdale V_{AC} et une tension continue $\pm V_{DC}$. Étant donnée la différence de travaux de sortie, la tension entre la pointe et la surface du matériau est alors $V_{bias} + V_{CPD}$. Du fait de cette différence de potentiel, une force électrostatique $F = F_{DC} + F_{\omega} + F_{2\omega}$ s'exerce sur la pointe et la fait entrer en résonance. Or, parmi les composantes de F , F_{ω} a la particularité de s'annuler lorsque $V_{DC} = V_{CPD}$ [145]. Le système de détection synchrone, couplé à une boucle de rétroaction agit alors sur la valeur de V_{DC} afin de minimiser F : la valeur de V_{DC} correspondante est donc égale à V_{CPD} .

3.2.3.2 Limitations

La résolution du KFM dépend essentiellement de l'état du sommet de la pointe [154]. La résolution latérale est d'environ 50nm tandis que la résolution verticale est de l'ordre du nanomètre. La sensibilité sur la mesure du travail de sortie est de 10mV [153].

Comme pour les techniques XPS et UPS, les prétraitements de surface ainsi que les contaminations éventuelles peuvent rendre les interprétations des résultats délicates. De plus, il s'agit d'une mesure relative à la pointe utilisée ; n'étant pas exclu que le travail de sortie de la pointe varie dans le temps, il faut donc calibrer la mesure avec de bons échantillons étalons.

3.2.3.3 Analyse des résultats

Les résultats de mesure KFM de l'échantillon d'ITO standard Leti de 10nm sont donnés figure 3.17 et comparés aux mesures d'échantillons témoins Al et Ru. La pointe utilisée est en silicium recouvert d'un alliage de Platine-Iridium (PtIr). Pour chaque échantillon, deux mesures redondantes sont effectuées (*Run1* et *Run2*) afin de donner une idée de la répétabilité des résultats obtenus. L'écart entre deux mesures est ici inférieur à la sensibilité de la technique qui est pour rappel de 10mV.

En regardant la figure 3.17, on constate d'abord que les valeurs de V_{CPD} pour l'ITO standard et le ruthénium sont négatives, ce qui révèle que leur travaux de sortie sont supérieurs à celui de la pointe. Ensuite, on voit un écart de potentiel de contact de 1.06V entre l'échantillon Al et la pointe. Si l'on considère, à titre de comparaison, que le travail

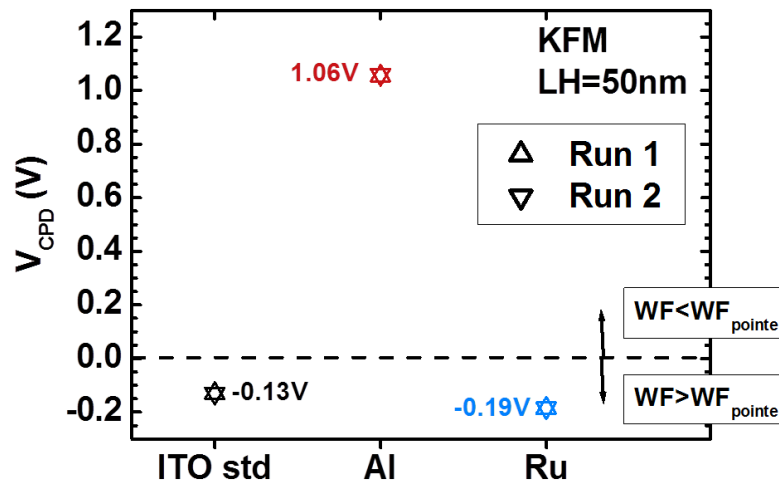


FIGURE 3.17 – Résultats de mesures de V_{CPD} par KFM en atmosphère N_2 anhydre d'échantillons d'ITO standard, d'aluminium (Al) et de ruthénium (Ru). La distance entre la pointe et la surface est fixée à $LH = 50nm$. Référence de la pointe PtIr : BG-75E #81.

de sortie de l'aluminium est compris entre 4.06 et 4.28eV [156, 157], alors le travail de sortie de la pointe est lui-même compris entre 5.12 et 5.34eV, ce qui est en accord à 0.02eV près avec la valeur de 5.1eV donnée pour une pointe en PtIr [154]. On peut donc déterminer des valeurs absolues de travaux de sortie pour chaque échantillon en fixant par exemple $WF_{Al} = 4.06eV$. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.3 ; on trouve alors $WF_{Ru} = 5.31eV$ pour le ruthénium, valeur plus élevée que la valeur de 4.71eV donnée en référence [156]. De même, la valeur de $WF_{ITOstd} = 5.25eV$ obtenue pour l'ITO est plus élevée de 1.2eV par rapport à la valeur trouvée par UPS sur le même échantillon.

KFM	EWF (eV)			
	Al (référence)	PtIr	Ru	ITO standard Leti
	4.06	5.12	5.31	5.25

TABLE 3.3 – Travaux de sortie de l'aluminium, de la pointe KFM, du ruthénium, et de l'ITO standard extraits par KFM. Les valeurs absolues indiquées pour chaque matériau sont calculées en considérant un travail de sortie de 4.06eV pour l'aluminium.

Pour expliquer ces écarts, on ne peut pas incriminer une humidité trop importante ou une pointe endommagée. En effet, l'échantillon est au préalable chauffé à 80°C et l'atmosphère est de l'azote pur. Par ailleurs, une mesure pointe éloignée de la surface ($LH > 1\mu m$) n'a montré qu'une modification négligeable des résultats ($< 10mV$, non montrés ici). En fait, on peut trouver des valeurs plus élevées dans la littérature pour des matériaux oxydés [158]. On pourrait alors expliquer cette différence de résultat par la différence des méthodes de préparation d'échantillon. Il serait en effet probable que les surfaces des échantillons étudiés par KFM soient légèrement oxydées. Cette hypothèse est confortée par les résultats de la littérature mentionnant une forte sensibilité des propriétés de surface de l'ITO aux prétraitements et aux contaminations [133, 159]. Ces résultats indiqueraient alors qu'il est indispensable d'effectuer ces mesures KFM sous vide, directement après dépôt, afin d'espérer obtenir une information sur les propriétés

de l'ITO en volume. De même, étant donné que l'ITO polycristallin est constitué de grains, il serait intéressant de vérifier l'homogénéité du travail de sortie en effectuant une cartographie de V_{CPD} sur l'ensemble de la surface de l'échantillon.

3.2.4 Analyse capacitive de diodes Schottky

3.2.4.1 Principe d'extraction du travail de sortie

Le travail de sortie effectif de l'ITO peut être également extrait en mesurant la capacité de jonction d'une diode ITO/c-Si polarisée en inverse. En effet, la forte concentration d'électrons dans l'ITO permet de l'assimiler à un métal et la jonction ITO/c-Si se comporte alors comme une diode Schottky dont la tension de diffusion interne V_{bi} est due à la différence des travaux de sortie effectifs du métal et du semiconducteur :

$$qV_{bi} = WF_M - WF_{Si} \quad (3.17)$$

Du fait de la différence des travaux de sortie, un transfert de charges s'effectue entre l'ITO et le semiconducteur conduisant à une courbure de bandes et à la présence d'une charge d'espace Q_{SC} du côté silicium. Cette dernière est compensée électriquement par une charge surfacique opposée $-Q_M$ à la surface du métal. Cette situation est illustrée dans un diagramme de bande figure 3.18.

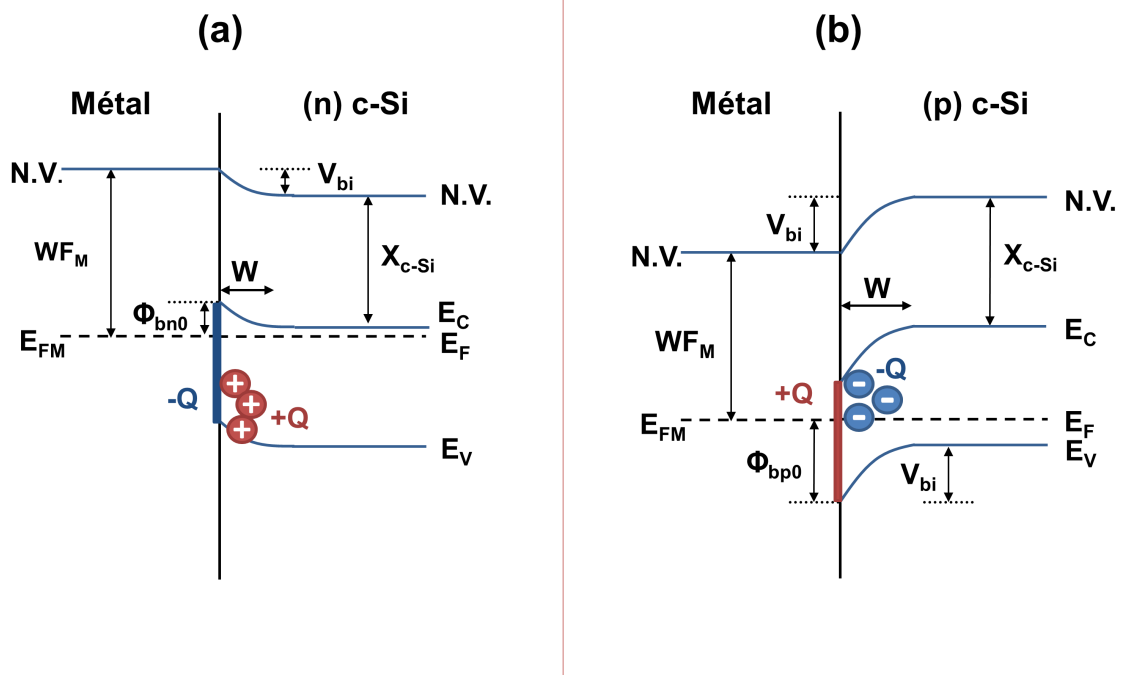


FIGURE 3.18 – Diagramme de bande d'un métal en contact avec un silicium de type n (a) et de type p (b).

L'expression 3.18 donne la largeur de la charge d'espace dans le silicium [13]. Celle-ci est le résultat de la résolution de l'équation de Poisson en considérant que la déplétion est totale sur une profondeur W . Le terme $-kT/q$ est un facteur correctif introduit pour

prendre en compte le caractère non abrupt de la transition entre la zone déplétée et la zone neutre.

$$W(V) = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{eN_{DOP}} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right)} \quad (3.18)$$

où V est le potentiel appliqué sur l'ITO considéré positif lorsque la diode est polarisée dans le sens direct, et où N_{DOP} est la concentration de dopants. Lorsque $V > V_{bi}$, c'est le régime d'accumulation, la diode est passante. Lorsque $V < V_{bi}$, c'est le régime de déplétion, la diode est bloquée. Pour des tensions très inférieures à V_{bi} , c'est la zone de forte inversion [13].

La capacité différentielle est due à la variation de la charge d'espace :

$$C(V) = \left| \frac{dQ_{SC}}{dV} \right| \quad (3.19)$$

En régime de déplétion ou inversion faible, Q_{SC} est due à la charge des dopants ionisés intégrée dans le volume $S \times W$, où S est la surface de la diode. Pour un dopage constant dans le substrat :

$$Q_{SC} = SqN_{DOP}W \quad (3.20)$$

En combinant 3.18, 3.21 et 3.20, on obtient :

$$C(V) = S \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_{DOP}}{2(V_{bi} - V - \frac{kT}{q})}} \quad (3.21)$$

ou encore :

$$\frac{1}{C^2(V)} = \frac{2}{q\epsilon_s N_{DOP} S^2} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right) \quad (3.22)$$

Comme illustré figure 3.19, un tracé de $C^{-2}(V)$ en fonction de la polarisation appliquée sur l'ITO doit théoriquement, pour un profil de dopage constant et en inverse, donner une droite dont la pente permet de remonter au dopage N_{DOP} du silicium et dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de connaître la tension interne V_{bi} moins le facteur correctif kT/q . Ce dernier valant environ 26mV à température ambiante, on le négligera par la suite. Une fois le dopage connu, on peut déduire le travail de sortie du silicium en utilisant la relation 3.23 pour un silicium de type n et 3.24 pour un silicium de type p . Enfin, la valeur du travail de sortie effectif de l'ITO est déduite par la relation 3.17, avec pour le travail de sortie du silicium :

$$WF_{(n)Si} = \chi_{Si} + kT \ln \left(\frac{N_C}{N_{DOP}} \right) \quad (3.23)$$

$$WF_{(p)Si} = \chi_{Si} + E_{G_{Si}} - kT \ln \left(\frac{N_V}{N_{DOP}} \right) \quad (3.24)$$

Cette technique permet également de réaliser des profils de dopage. La concentration de dopants se déduit de la dérivée de la courbe par la relation 3.25 :

$$N_{DOP}(V) = - \frac{2}{q\epsilon_s \frac{d[1/C^2(V)]}{dV}} \quad (3.25)$$

La profondeur sondée correspond à la longueur de déplétion et dépend de la tension de polarisation. Cette longueur de déplétion se déduit de la capacité mesurée par la relation 3.26, valable pour des dopages modérés [13] :

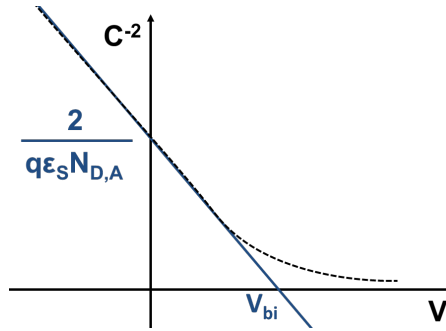


FIGURE 3.19 – Tracé de $C^{-2}(V)$ montrant la méthodologie d'extraction du dopage et de la tension de diffusion interne d'une diode Schottky.

$$W(V) = \sqrt{\frac{\epsilon_s}{C(V)}} \quad (3.26)$$

La résolution ne peut cependant pas dépasser la longueur de Debye L_D , définie comme la distance minimale pour séparer deux charges et qui vaut :

$$L_D = \frac{\epsilon_s kT}{q^2 N_{DOP}} \quad (3.27)$$

soit environ 40nm pour un dopage de 10^{16}cm^{-3} .

Cette technique nécessite de déposer une couche mince d'ITO $\sim 100\text{nm}$ sur une surface préalablement nettoyée. La surface S d'ITO déposée doit être précisément connue soit en utilisant un masque type pochoir en téflon posé sur le substrat pendant le dépôt, soit grâce à des techniques de photolithographie comme dans notre cas. Dans la suite on détaillera les limitations de cette technique et du modèle utilisé.

3.2.4.2 Influence des fuites de jonction et de la résistance série

Pour des dispositifs de grande surface ou des petites hauteurs de barrière, la technique $C(V)$ n'est plus adaptée à cause de l'importance des fuites de jonction. Pour comprendre leur influence sur la qualité de cette technique, il est nécessaire de revenir sur le principe de la mesure. La capacité de jonction est mesurée à l'aide d'un impédancemètre de type HP4284. Les entrées *high* et *low* sont respectivement connectées au porte-échantillon métallique et à la pointe posée sur la surface d'ITO. L'appareil de mesure applique à ces bornes une tension $V(\omega)$, somme d'une tension continue V_{dc} et d'une tension alternative petit signal $V_{ac}(\omega)$ d'amplitude $\sim 40\text{mV}$ et de fréquence $f = \omega/2\pi$. Le schéma équivalent du dispositif idéal polarisé en inverse est représenté figure 3.20. Il y figure la capacité dynamique de la diode C_p en parallèle avec sa conductance $1/R_p$ et la résistance série R_s , somme des résistances des régions dites *neutres* comme le substrat silicium et le métal mais aussi des résistances d'accès¹¹. On considère notamment que la résistance de la couche d'ITO est négligeable devant celle du substrat. L'impédance complexe équivalente de ce circuit vaut :

$$Z(w) = \frac{R_p}{jR_p C_p \omega + 1} + R_s \quad (3.28)$$

11. Les résistances d'accès sont dues aux résistances des câbles mais aussi des contacts pointe/échantillon et substrat/porte-échantillon.

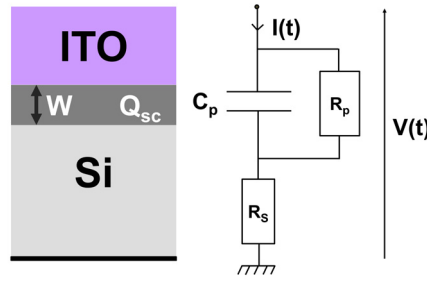


FIGURE 3.20 – Schéma équivalent d'une diode ITO/c-Si polarisée en inverse.

où j est le nombre complexe tel que $j^2 = -1$. Or, la capacité C et la conductance $G = 1/R$ du dispositif sont données par l'impédancemètre en considérant un modèle équivalent RC parallèle :

$$Z(w) = \frac{R}{jRC\omega + 1} \quad (3.29)$$

On a alors :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{R_p} \frac{\left(\frac{R_s}{R_p} + 1\right) + \omega^2 R_s R_p C_p^2}{\left(\frac{R_s}{R_p} + 1\right)^2 + \omega^2 R_s^2 C_p^2} \quad (3.30)$$

$$C = \frac{C_p}{\left(\frac{R_s}{R_p} + 1\right)^2 + \omega^2 R_s^2 C_p^2} \quad (3.31)$$

Par conséquent, d'après l'expression 3.31, la mesure de capacité C n'est que peu différente de la capacité de jonction C_p si $R_p \gg R_s$ et $\omega^2 R_s^2 C_p^2 \ll 1$ [160] :

1. La première condition $R_p \gg R_s$ est généralement respectée en balayant la tension V_{dc} dans la gamme de polarisation inverse de la diode en-deçà du régime d'avalanche¹², lorsque que le courant de fuite de la diode n'est pas excessif. L'application numérique pour $R_s = 1\text{k}\Omega$ et $V_R = 1\text{V}$ donne : $R_p = V_R / J_0 S > 1000 R_s \Rightarrow J_0 S < 10^{-6}\text{A}$. Pour certains dispositifs à fort courant de fuite, réduire la surface permet de respecter ce critère grâce à l'étalement des lignes de courant dans le silicium.
2. La deuxième condition $\omega^2 R_s^2 C_p^2 \ll 1$ donne aussi une fréquence de mesure limite F_{max} à ne pas dépasser : $F_{max} \ll 1/(2\pi R_s C_p)$. A noter que le choix de la fréquence de mesure est aussi conditionné par la fréquence de coupure F_c de l'appareil de mesure qui est généralement de l'ordre de 1MHz. Cette dernière valeur est généralement la plus limitante pour les dispositifs fonctionnels, comme le montrent les figures 3.21 (a) et (b). Sur ces figures, F_{max} est donné en fonction de la surface de diode et de la résistance série pour deux valeurs de dopage typiques, pour $V_{bi} = 0.3\text{V}$ et une polarisation nulle. Plus la surface est grande, plus la capacité C_p augmente et donc plus F_{max} diminue. L'erreur sur la mesure de capacité due uniquement à la résistance série entraîne une erreur sur l'extraction de la tension V_{bi} et peut être minimisée en concevant des dispositifs adaptés. Néanmoins,

12. $|V_{dc}| < 15\text{V}$ environ pour un substrat de silicium contenant peu de défauts [13].

en combinant les équations 3.22 et 3.31, en considérant $R_p \gg R_s$ et en notant V'_{bi} la valeur effective extrapolée, on peut obtenir une valeur corrigée de V_{bi} [160] :

$$V_{bi} = V'_{bi} - (\omega R_s S)^2 q \epsilon_s N_{dop} \quad (3.32)$$

Par calcul on trouve que l'erreur est inférieure au millivolt en prenant des surfaces de diodes de $2500 \mu\text{m}^2$, un substrat dopé à $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, une fréquence de 1MHz et en considérant une résistance série de $1 \text{k}\Omega$.

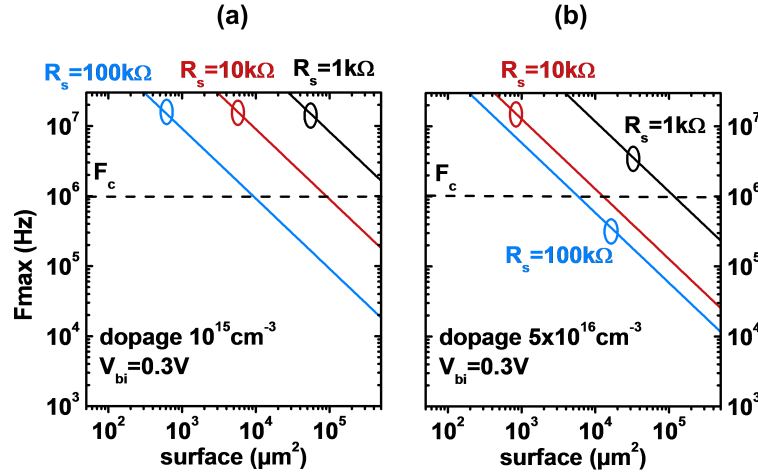


FIGURE 3.21 – Tracé de la fréquence maximale F_{max} définie comme la fréquence de mesure limite pour laquelle la capacité mesurée s'apparente à la capacité de jonction, en fonction de la surface de diode, de la résistance série et pour deux valeurs de dopage de substrat : (a) 10^{15}cm^{-3} (b) $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. F_c est la fréquence de coupure typique d'un impédancemètre HP4284.

Ces deux conditions sont généralement respectées pour des diodes de petites surfaces et de faible résistance série. Il faut toutefois garder à l'esprit que la surface des diodes doit rester assez grande pour négliger la capacité parasite $C_0 = \epsilon_s \pi p / 2$ due aux bords de la zone de déplétion du dispositif réel de périmètre p (voir schéma de la figure 3.22) [160]. Pour les dispositifs utilisés dans cette thèse, ces critères sont respectés ; C_0 est de l'ordre de quelques 10^{-14}F .

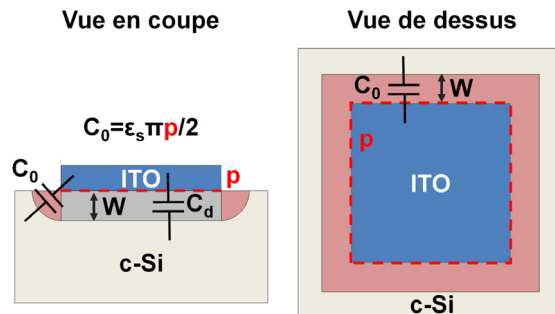


FIGURE 3.22 – Schémas d'une diode ITO/c-Si mettant en évidence la capacité parasite C_0 due aux bords de la zone de désertion de largeur W . (à gauche) Vue en coupe. (à droite) Vue de dessus.

3.2.4.3 Application à l'ITO standard

La figure 3.23 montre un exemple d'application de cette technique sur une moyenne de 16 diodes composées de 80nm d'ITO standard Leti déposé dans les cavités MOCA de surface $S = 2500\mu\text{m}^2$ sur un substrat de silicium dopé p préalablement nettoyé à l'HF. On observe ici un effet de la fréquence sur la linéarité et la dispersion des données. Cette non-linéarité a déjà été remarquée par plusieurs auteurs [161–164], et peut être expliquée par une interface ITO/c-Si très endommagée, voire par la présence d'un oxyde interfacial et d'une densité d'états d'interface (Dit) non négligeable. En effet, le modèle utilisé pour extraire la capacité de jonction ne prend pas en compte la couche d'interface de type SiO_x présente entre l'ITO et le silicium. Celle-ci peut mesurer jusqu'à 2 – 3nm, même pour des dépôts à température ambiante [165].

La présence de cette couche peut avoir plusieurs effets sur la caractéristique $C(V)$. Il peut notamment se produire une chute de potentiel entre l'ITO et la surface du silicium, comme dans une structure Métal-Isolant-Semiconducteur (MIS) contenant des charges fixes dans l'isolant, le potentiel appliqué n'étant alors pas strictement égal au potentiel de surface. De même, les pièges présents dans cette couche interfaciale ont une réponse capacitive parasite qui dépend de la rapidité des mécanismes de piégeage et d'émission des porteurs libres. On modélise ces pièges par une capacité en parallèle avec la capacité du substrat. La présence de ces pièges peut être mise en évidence en faisant varier la fréquence du signal V_{ac} . En effet, les pièges d'interface ayant un temps de réponse assez lent [13], on peut augmenter la fréquence de mesure au-delà de leur fréquence de coupure (100kHz – 1MHz), afin de supprimer cette capacité parasite et d'obtenir une mesure indépendante des défauts d'interface. Cependant, même à haute fréquence, une erreur de détermination de V_{bi} n'est pas exclue car la charge statique de ces pièges, qui dépend de la polarisation, peut produire le même effet que des charges fixes.

Nous choisirons alors d'extraire V_{bi} à une fréquence relativement élevée permettant d'observer une linéarité satisfaisante ; dans notre cas : $F = 90\text{kHz}$. L'extraction est réalisée dans la région de plus grande polarisation inverse, ce qui donne ici $V_{bi} \sim 0.8\text{V}$ pour un dopage de $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. En appliquant les relations précédentes, on trouve alors $WF_{ITO} \sim 4.2 \pm 0.05\text{eV}$. Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.4.

C(V) diode ITO/c-Si(p)	V_{bi} (eV)	N_{DOP} (cm^{-3})	WF_{Si} (eV)	EFW (eV)
ITO standard	0.8	5×10^{16}	5.02	4.2

TABLE 3.4 – Résultats d'analyse de mesures capacitives de diodes ITO/c-Si.

L'hypothèse d'un oxyde interfacial est confortée expérimentalement dans notre cas par la présence d'un phénomène de claquage lors des mesures $I(V)$ de ces mêmes structures. En effet, comme on le verra en 3.2.5.2 (figure 3.33), il se produit systématiquement un saut de courant lorsque la polarisation est descendue pour la première fois en-dessous de -3V . Par conséquent, les extractions de V_{bi} sont difficiles à interpréter et potentiellement caduques. La présence d'un tel oxyde serait à confirmer par des caractérisations physico-chimiques de l'interface.

Étant donné l'incertitude que l'on a sur cette interface, il peut être intéressant de s'en affranchir en faisant croître volontairement un oxyde de silicium avant le dépôt d'ITO de manière à être sûr qu'un oxyde existe mais surtout pour contrôler finement son épaisseur et la qualité des interfaces. Les avantages de cette solution seront illustrés dans la section 3.2.6.

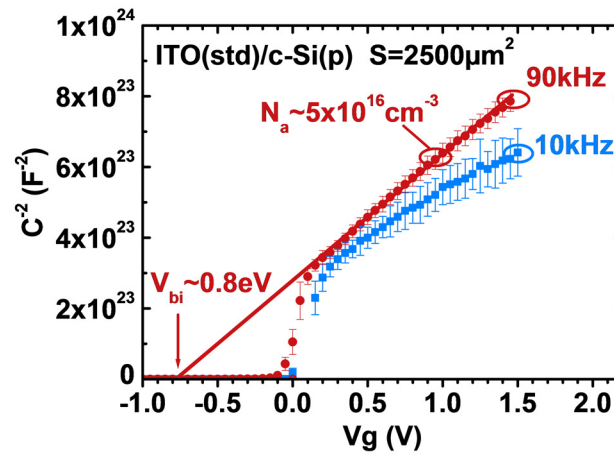


FIGURE 3.23 – Tracé de $C^{-2}(V)$ obtenu pour des diodes d'ITO standard.

3.2.5 Analyse des courants de diodes Schottky

Les dispositifs de type diode utilisés pour les mesures $C(V)$ peuvent faire l'objet de caractérisations de courant en fonction de la polarisation $I(V)$ et de la température $I(T)$, afin d'estimer la hauteur de barrière ϕ_{b0} reliée à EWF par 3.33 :

$$EWF = \begin{cases} \chi_{Si} + q\phi_{b0} & (\text{substrat N}) \\ \chi_{Si} + E_{gSi} - q\phi_{b0} & (\text{substrat P}) \end{cases} \quad (3.33)$$

La barrière ϕ_{b0} ainsi que les différents mécanismes de transport pouvant avoir lieu dans un tel dispositif sont représentés figure 3.24. Le courant traversant une diode Schottky provient essentiellement des porteurs majoritaires venant du substrat en régime direct et venant du métal en inverse. Dans le cas de substrats modérément dopés, pour des barrières ϕ_{b0} relativement importantes et des interfaces de bonne qualité, les mécanismes d'émission thermoïonique (1) et de diffusion (4) sont prépondérants. Pour des dopages importants, la barrière devient franchissable par effet tunnel (2) : ce mécanisme domine alors. Enfin, dans le cas où des concentrations de défauts importantes sont présentes à l'interface ou dans la zone de charge d'espace du semiconducteur, il convient alors de considérer également les mécanismes de génération-recombinaison comme ceux représentés sur le schéma par les numéros (3) et (6).

3.2.5.1 Méthodes d'extraction de hauteur de barrière

Comme on vient de le voir, le courant traversant une diode Schottky peut se modéliser en utilisant la théorie unifiant l'émission thermoïonique (TE) et la diffusion (D) à l'interface métal-semiconducteur. L'expression de la densité de courant J_{TE-D} est donnée par l'équation 3.34 où J_0 est le courant inverse ou courant de saturation donné par 3.35. A^{**} est la constante de Richardson effective et ϕ_b est la hauteur de barrière métal-semiconducteur. Afin d'évaluer l'adéquation de ce modèle pour décrire les caractéristiques $I(V)$ réelles, on introduit un facteur d'idéalité η qui doit se rapprocher de 1. Son expression est donnée par 3.36.

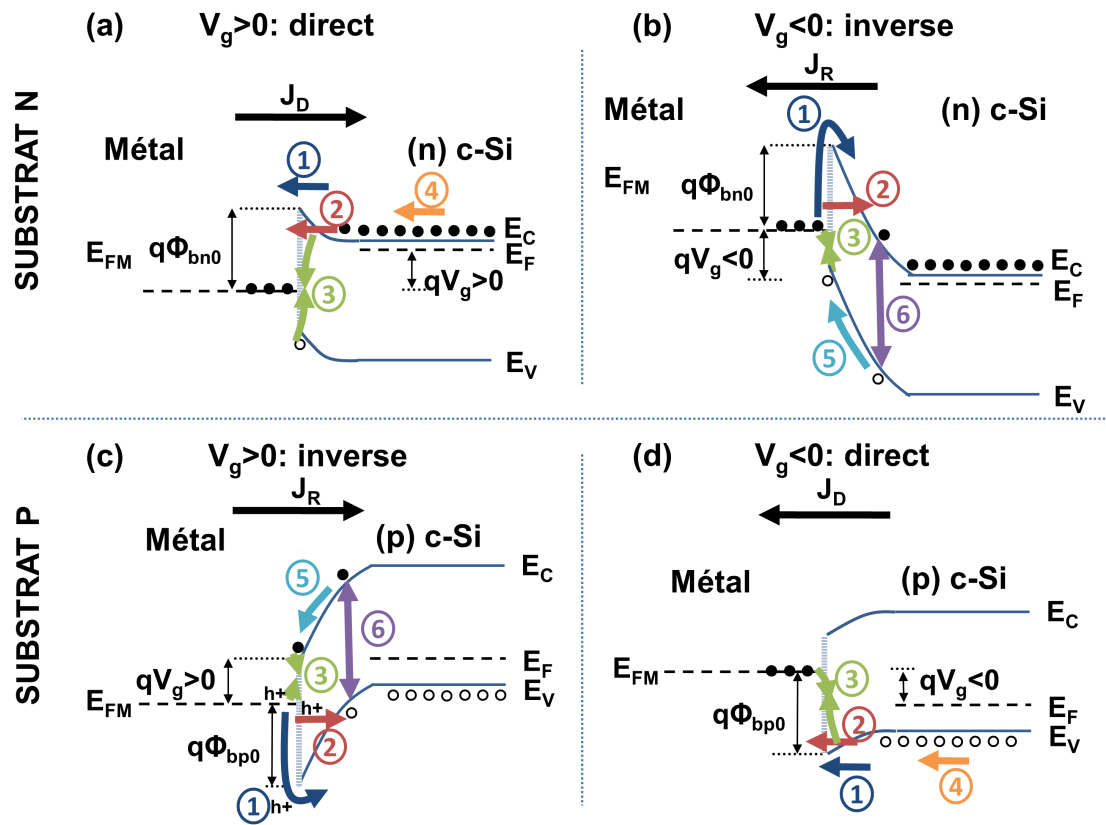


FIGURE 3.24 – Représentation schématique des différents mécanismes de transport et de recombinaison des porteurs dans une diode Schottky à l'aide de diagrammes de bandes en régimes direct et inverse – (a) et (b) dans le cas d'un substrat n – (c) et (d) dans le cas d'un substrat p [13].

$$J_{TE-D} = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{\eta kT} \right) - 1 \right] \quad (3.34)$$

$$J_0 = A^{**} T^2 \exp \left(-\frac{q\phi_b}{kT} \right) \quad (3.35)$$

$$\eta = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln J)} \quad (3.36)$$

Ce modèle théorique est valable dans le cas d'un substrat modérément dopé¹³, d'une barrière relativement importante $|\phi_b| \gg kT$, d'une faible résistance série $R_s \ll 1k\Omega$ ¹⁴, et d'une interface idéale, notamment sans couche interfaciale.

Dans le cas où une couche d'oxyde interfacial est présente entre le métal et le semi-conducteur, il convient de considérer la présence d'un courant tunnel à travers cet oxyde comme schématisé figure 3.25. Si l'épaisseur d'oxyde δ est importante, ce mécanisme de transport peut devenir limitant. L'équation 3.34 est toujours valable en modifiant la constante de Richardson effective par l'ajout d'un facteur $\exp(-\sqrt{\gamma}\delta)$. Ce dernier représente la probabilité de passage tunnel : γ est la barrière tunnel effective [13]. Dans le cas où le mécanisme limitant est un mécanisme tunnel multi-sauts (MT) assisté par les pièges présents à l'interface, il faut également considérer une expression modifiée de la constante A^{**} faisant cette fois-ci intervenir le nombre moyen de sauts [166].

Par ailleurs, le facteur d'idéalité augmente avec la quantité de défauts d'interface Dit_s et Dit_m respectivement à la surface du semiconducteur et du métal [13] :

$$\eta = 1 + \frac{\delta (\epsilon_s/W) + qDit_s}{\epsilon_i 1 + (\delta/\epsilon_i)qDit_m} \quad (3.37)$$

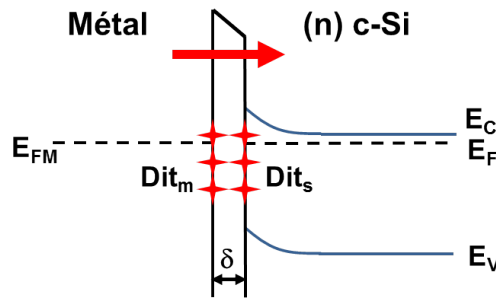


FIGURE 3.25 – Diagramme de bandes en présence d'une couche d'oxyde d'épaisseur δ à l'interface métal/silicium [13].

On peut extraire la hauteur de barrière soit en exploitant le courant inverse soit en exploitant le courant direct.

(1) Méthode de mesure du courant inverse en fonction de la température

D'après l'expression 3.35, un tracé d'Arrhénius de $\ln(J/T^2)$ en fonction de $1/T$ pour une polarisation inverse fixée V_R donne une droite dont la pente permet de calculer la hauteur de barrière (voir figure 3.27 (a)). Cependant, celle-ci varie avec V_R car le courant

13. Utiliser un substrat très dopé conduit à favoriser le passage du courant par effet tunnel et plus par émission thermoionique-diffusion [13].

14. Somme des résistances d'accès et des couches de matériau.

inverse dépend lui-même de la polarisation. La barrière est en outre abaissée d'une quantité $\Delta\phi$ sous l'effet du champ électrique \mathcal{E}_m à l'interface, comme le décrivent les équations 3.38 et 3.39. Ce phénomène, illustré figure 3.26, est appelé *effet Schottky*.

$$\phi_b = \phi_{b0} - \Delta\phi \quad (3.38)$$

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q\mathcal{E}_m}{4\pi\epsilon_s}} \quad (3.39)$$

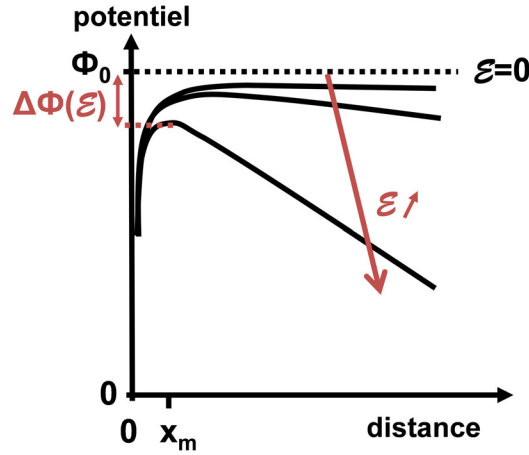


FIGURE 3.26 – Illustration de l'effet du champ électrique \mathcal{E} sur une barrière de potentiel ϕ_0 .

Le champ électrique à l'interface dépend du potentiel de surface $\psi_s = V_{bi} + V_R$. Son expression est donnée par :

$$\mathcal{E}_m = \sqrt{\frac{2qN_{DOP} |\psi_s|}{\epsilon_s}} \quad (3.40)$$

D'où l'expression finale de la barrière ϕ_b :

$$\phi_b(V_R) = \phi_{b0} - \left[\frac{q^3 N_{DOP} (V_{bi} + V_R)}{8\pi^2 \epsilon_s^3} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3.41)$$

Un tracé de ϕ_b en fonction de $V_R^{1/4}$ ne permet alors que de déterminer la barrière de potentiel à $V_R = 0$ comme illustré sur la figure 3.27 (b). En effet, ne connaissant pas *a priori* la valeur de V_{bi} , on ne peut pas extraire la barrière à champ nul ϕ_{b0} .

Dans la pratique, le courant inverse des diodes peut être dominé par un courant périmétrique dû aux bords abrupts du métal déposé sur le semiconducteur ou bien par les courants de génération-recombinaison [13]. Le courant inverse ne peut donc être exploité pour extraire la hauteur de barrière en utilisant la relation 3.35 que lorsque les deux hypothèses suivantes sont vérifiées [13] :

1. Si le courant inverse dépend de la surface et non du périmètre alors les effets de bords peuvent être négligés.
2. Si la hauteur de barrière extraite est suffisamment faible comparée à la largeur de la bande interdite du semiconducteur, alors les courants de génération-recombinaison peuvent être négligés par rapport au courant d'émission thermoionique-diffusion.

Dans le cas contraire, il faut utiliser les méthodes exploitant le courant direct.

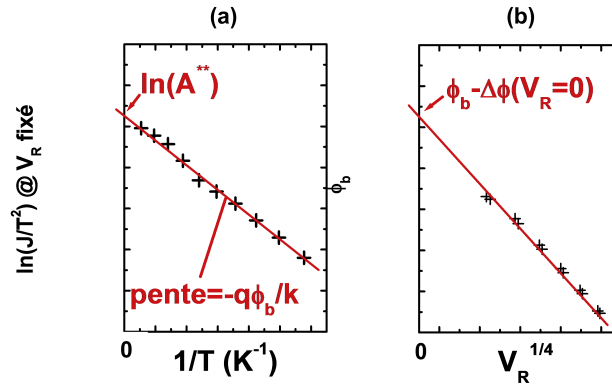


FIGURE 3.27 – Méthodologie d'extraction de la constante de Richardson effective A^{**} et de la barrière ϕ_b à une polarisation inverse V_R donnée (a) et extraction de la barrière à $V_R = 0$ (b).

(2) Méthode de l'extrapolation de J_0

Cette méthode consiste à déterminer J_0 en extrapolant la partie directe de la courbe $I(V)$ en échelle logarithmique à $V = 0$ tel que représenté figure 3.28. Étant donné la faible variation de $\Delta\phi$ et de A^{**} avec la polarisation, la hauteur de barrière est simplement obtenue par [13] :

$$\phi_b = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{A^{**}T^2}{J_0} \right) \quad (3.42)$$

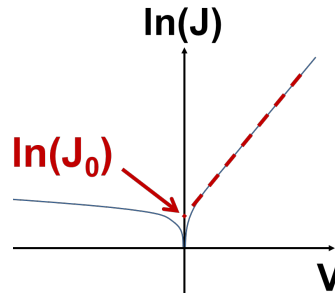


FIGURE 3.28 – Obtention de J_0 par extrapolation de la partie directe d'une courbe $I(V)$ en échelle logarithmique.

La véracité de la valeur extraite dépend du facteur d'idéalité relié à la pente de la partie directe de la caractéristique $I(V)$.

Cette méthode nécessite de connaître A^{**} mais également la surface effective de contact entre l'ITO et le substrat.

(3) Méthode de mesure du courant direct en fonction de la température

Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter de connaître la surface S de contact mais suppose $\eta = 1$. Le courant direct I_F peut ainsi s'écrire :

$$I_F = A^{**}T^2S \exp \left(-q \frac{\phi_b - V_F}{kT} \right) \quad (3.43)$$

Il s'agit alors de tracer $\ln I_F / T^2$ en fonction de $1/T$ pour une polarisation directe fixée V_F afin de remonter à la hauteur de barrière comme le montre la figure 3.29.

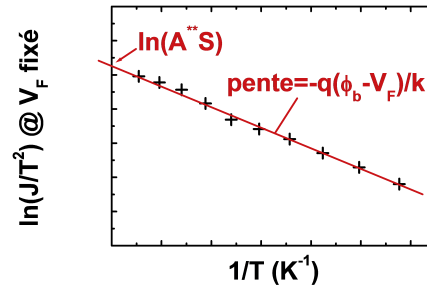


FIGURE 3.29 – Méthodologie d'extraction de la hauteur de barrière ϕ_b à partir du courant mesuré pour une polarisation V_F donnée.

3.2.5.2 Application à l'ITO standard

Techniques (2) et (3) utilisant le courant direct

Comme on va le voir, ces techniques sont difficiles à appliquer dans le cas de structures verticales dont nous disposons. Des limitations dues aux résistances d'accès peuvent venir perturber la mesure et rendre l'extraction imprécise voire impossible.

Par exemple, la figure 3.30 montre la caractéristique $I(V)$ moyenne sur 53 puces réparties uniformément sur la plaque 200mm de diodes ITO standard Leti sur substrat p de surface $S = 2500\mu\text{m}^2$. On obtient bien une caractéristique de diode : la partie inverse est visible pour les polarisations V_g positives indiquant un caractère n/p . Le travail de sortie est donc plus faible pour l'ITO que pour le substrat.

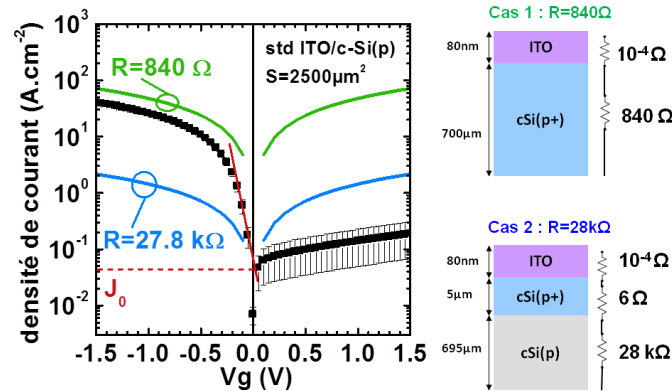


FIGURE 3.30 – Caractéristique $I(V)$ moyenne sur 53 puces réparties uniformément sur la plaque 200mm de diodes ITO standard Leti sur substrat p de surface $S = 2500\mu\text{m}^2$. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type de cet échantillon. Les courbes supérieure (verte) et inférieure (bleue) sont les caractéristiques linéaires calculées selon la loi d'Ohm pour des résistances de 840Ω et $28\text{k}\Omega$ respectivement. Ces deux cas sont représentés par deux schémas à droite du graphe. Le cas 2 représente la résistance à laquelle on devrait s'attendre si la conduction était purement 1D.

Les extractions donnent $0.01\text{A cm}^{-2} < J_0 < 0.1\text{A cm}^{-2}$, ce qui conduit à une hauteur de barrière comprise entre 0.44 et 0.5eV pour une constante de Richardson fixée à $A^{**} = 30\text{A cm}^{-2}\text{K}$. En considérant une valeur médiane de 0.47eV et en appliquant la formule 3.33, on trouve $EWf = 4.7\text{eV}$. Ces valeurs sont résumées dans le tableau 3.5.

4.7eV est une valeur possible pour l'ITO, toutefois, nous sommes amenés à émettre

I(V) (direct) diode ITO/(p)c-Si	A^{**} ($\text{A cm}^{-2} \text{ K}$)	ϕ_b (eV)	EFW (eV)
ITO standard	30	0.47 ± 0.03	4.7 ± 0.03

TABLE 3.5 – Hauteur de barrière et travail de sortie de l'ITO standard extraits en appliquant la méthode utilisant le courant direct de diodes ITO/(p)c-Si.

certaines réserves par rapport à la validité de ce résultat. En effet, comme on peut le voir par l'allure de la partie directe des courbes $I(V)$, une résistance série (R_s) devient très rapidement limitante au-delà de quelques dixièmes de volts. La partie directe exploitable pour l'extraction de la hauteur de barrière est alors très réduite et l'extrapolation de J_0 est imprécise. Le facteur d'idéalité n'est pas représenté ici mais a une valeur très largement supérieure à 1, ce qui n'est pas surprenant dans le cas d'une forte valeur de R_s .

La technique usuelle pour s'affranchir de l'effet de résistance série et qui consiste à corriger V_g en soustrayant la valeur $R_s I$ est malheureusement inefficace. En outre, un simple modèle de résistance 1D ne semble pas suffire pour décrire les résultats. Le substrat fait 700 μm d'épaisseur et est légèrement dopé en volume ($5 - 10 \Omega \text{ cm}$) avec un caisson sur-dopé en surface ($0.3 - 0.4 \Omega \text{ cm}$) sur quelques microns : cette structure possède donc une résistance 1D totale d'environ 28 k Ω . Or, la valeur de R_s est beaucoup plus faible que la valeur théorique estimée pour un modèle de conduction 1D vertical (cas 2 sur la figure 3.30). Ces observations peuvent s'expliquer par l'étalement des lignes de courant en 2D en régime direct : le courant se répartit sur une surface effective beaucoup plus grande que la surface d'ITO déposée (*current spreading* [13]), comme le montrent les simulations de la figure 3.31 (a). Cependant, on voit bien qu'un modèle simple de résistance à deux dimensions ne suffit pas non plus à décrire les résultats expérimentaux ; la figure 3.31 (b) le démontre bien : la simulation donne un courant beaucoup plus fort que celui qui est obtenu expérimentalement. Il existe donc un mécanisme qui limite le courant à forte polarisation directe.

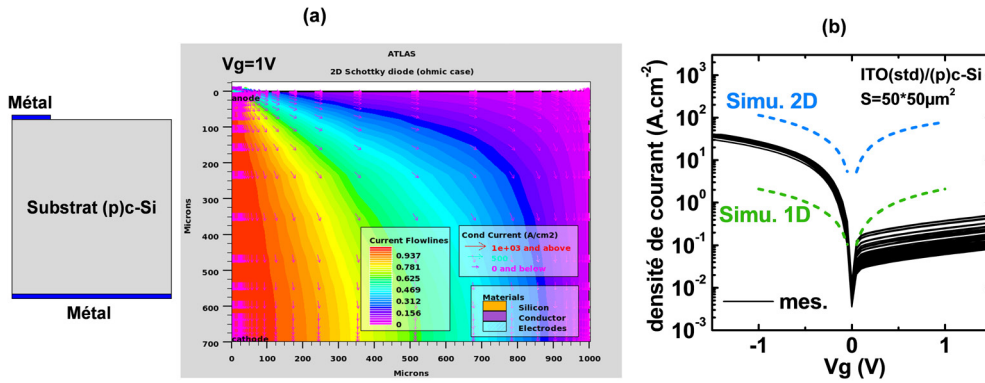


FIGURE 3.31 – Simulation en deux dimensions de nos structures de diode en considérant une condition de bandes plates à l'interface métal/silicium (équivalent à simuler une résistance). (a) Coupe de la structure représentant la distribution du courant dans le substrat cristallin en 2D pour une polarisation de grille de $-1V$. (b) Caractéristiques courant-tension simulées en 1D et 2D superposées aux mesures.

On a aussi remarqué que la résistance série apparente en régime direct pouvait varier significativement à chaque campagne de mesures : celle-ci peut varier de 5 k Ω à 1 k Ω selon l'équipement choisi. Après avoir écarté l'hypothèse d'une influence de la pointe utilisée pour contacter l'ITO, nous avons observé une forte influence du contact substrat-porte échantillon. En effet, une métallisation face arrière peut significativement réduire

la résistance série apparente. Cette limitation par la face arrière pourrait expliquer pour-

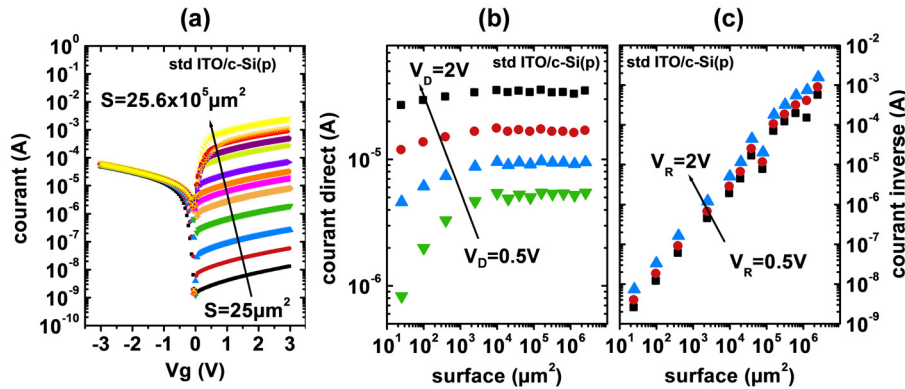


FIGURE 3.32 – (a) Caractéristiques courant-tension de diodes ITO standard sur substrat p de différentes surfaces allant de $S = 2500 \mu m^2$ à $S = 2.56 mm^2$. La partie directe se situe à $V_g < 0$. (b) Courant direct en fonction de la surface de diode pour différentes polarisations directes. (c) Courant inverse en fonction de la surface de diode pour différentes polarisations inverses.

quoi le courant direct sature pour les grandes surfaces, comme le montre la figure 3.32 (a) et (b) mais aussi pourquoi il devient inférieur au courant inverse. On peut imaginer un contact redresseur en face arrière pour expliquer ce comportement : le contact limiterait le passage du courant dans un sens seulement. Cependant, ce n'est pas la seule hypothèse. En effet, la dispersion des données dans la partie inverse fait penser à la présence d'une surface active peu homogène sur l'ensemble de la plaque de silicium, par exemple un oxyde interfacial de mauvaise qualité formé pendant le dépôt d'ITO. De plus, comme on l'a déjà signalé dans la partie 3.2.4.3, on observe systématiquement un claquage du dispositif à forte polarisation directe, par exemple $V_g < -3.6V$, révélant la vraie valeur de résistance série de l'empilement (voir figure 3.33). La confirmation de cette dernière hypothèse rendrait caduque la valeur de constante de Richardson théorique utilisée.

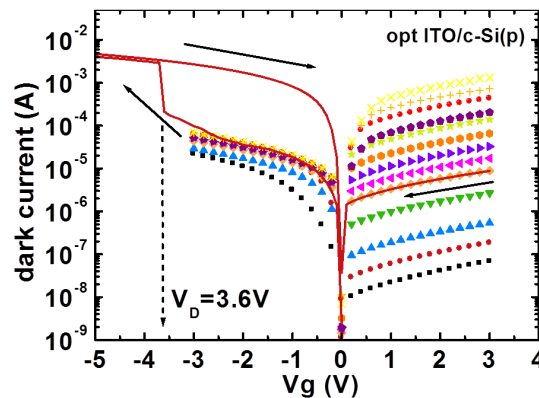


FIGURE 3.33 – Mise en évidence du claquage des diodes à $V_D = 3.6V$ lors d'une mesure $I(V)$ (courbe en trait plein). Les symboles représentent les caractéristiques courant-tension de diodes ITO optimisé sur substrat p pour différentes surfaces allant de $S = 2500 \mu m^2$ à $S = 2.56 mm^2$. La partie directe se situe à $V_g < 0$.

Une autre difficulté apparaît sur ce type de dispositif dans le régime direct lors de la mesure en température des diodes, semblant confirmer un problème au niveau du contact substrat-porte échantillon. Comme illustré sur la figure 3.34, seule la partie

inverse de la courbe est exploitable. Il n'a notamment pas été possible d'obtenir une bonne répétabilité entre deux mesures en direct ni d'obtenir un courant représentatif d'un mécanisme d'émission thermoïonique.

En conclusion, les méthodes utilisant le courant direct comme celle du J_0 ou comme celle utilisant les mesures en température sont très incertaines dans notre cas pour l'extraction de la hauteur de barrière. Pour utiliser ces techniques de façon adéquate, il serait nécessaire de tenter de diminuer la résistance série en utilisant des structures plus adaptées [13] comprenant un substrat initialement plus dopé et des caissons d'isolation, ou bien en modifiant le masque pour obtenir une prise substrat locale, sur le dessus de la plaque. Malgré cela, la présence d'une interface défectueuse risque toujours d'empêcher une extraction correcte de la hauteur de barrière. Une caractérisation physico-chimique de l'oxyde à l'interface serait à envisager.

Technique (1) utilisant le courant inverse

Comme expliqué précédemment, l'extraction de la hauteur de barrière par analyse du courant inverse en fonction de la température n'est valable que dans l'hypothèse où celui-ci est bien représentatif d'un courant de fuite de diode Schottky. Autrement dit, cela revient à négliger les mécanismes de fuite ohmique ou de génération-recombinaison dans la charge d'espace. Un tracé du courant inverse en fonction de la surface permet de vérifier que les courants périmétriques parasites peuvent être négligés, comme dans le graphique figure 3.32 (c) où le courant est directement proportionnel à la surface. Dans ce cas, la hauteur de barrière à polarisation nulle peut être extraite. Les extractions sont explicitées figure 3.35 ; les valeurs obtenues sont données dans le tableau 3.6. La barrière est de 0.38eV. On remarque qu'elle est du même ordre de grandeur que la barrière extraite à partir du J_0 . Cependant la constante de Richardson effective obtenue ici est assez faible : $A^{**} = 0.05 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}$. Comme on l'a évoqué en 3.2.5.1, cette faible valeur peut être la conséquence d'une faible couche d'oxyde interfacial mais peut aussi provenir d'une barrière non homogène à la surface du dispositif.

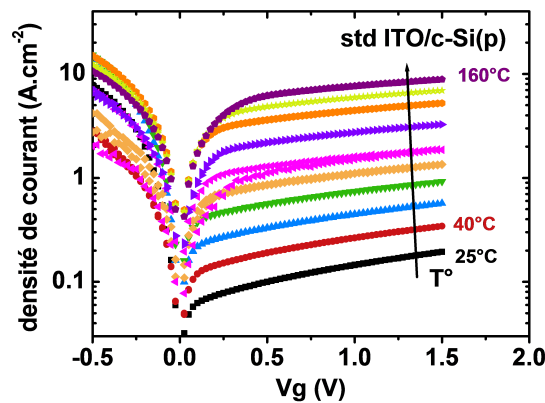


FIGURE 3.34 – Caractéristiques courant-tension d'une diode ITO standard sur substrat p de surface $S = 2500 \mu\text{m}^2$ mesurée pour différentes températures allant de 25°C à 160°C . La partie directe se situe à $V_g < 0$.

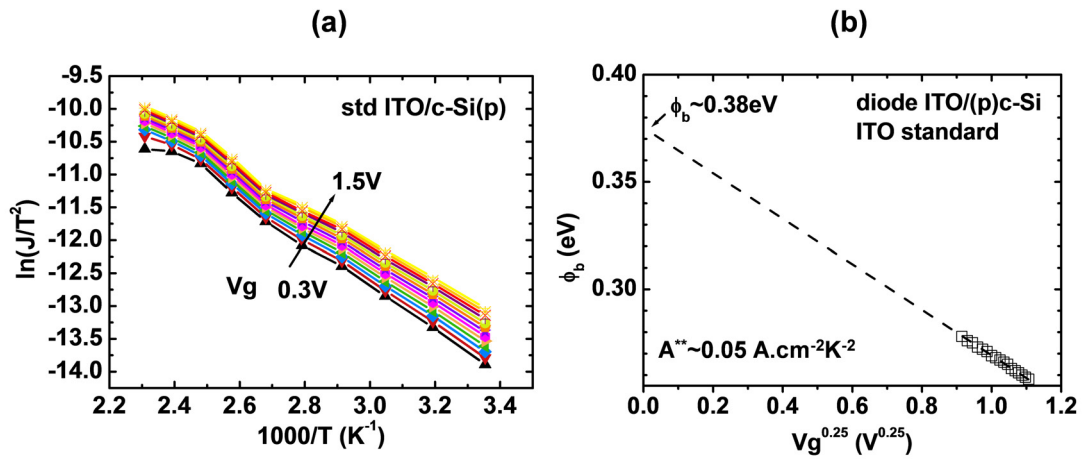


FIGURE 3.35 – (a) Extraction des hauteurs de barrières à différentes polarisations inverses à partir de la pente des courbes $\ln(J(1/T)/T^2)$. (b) Extraction de la hauteur de barrière à polarisation nulle.

I(V) (inverse) diode ITO/(p)c-Si	A^{**} (A cm ⁻² K)	ϕ_b (eV)	EFW (eV)
ITO standard	0.05	0.38	4.8

TABLE 3.6 – Constante de Richardson effective, hauteur de barrière et travail de sortie de l'ITO standard extraits en appliquant la méthode utilisant le courant inverse de diodes ITO/(p)c-Si.

3.2.6 Analyse capacitive de structures MOS

3.2.6.1 Intérêt de la structure MOS

Un dispositif MOS est constitué d'un empilement métal-oxyde-semiconducteur. L'oxyde est dans ce cas un isolant d'une qualité et d'une épaisseur suffisante afin de minimiser les fuites de courant entre le métal et le semiconducteur. Cet empilement se comporte alors comme une capacité, dont la valeur dépend de la polarisation V_g appliquée au métal, appelé *la grille*.

Les techniques C(V) et I(V) présentées dans la partie précédente s'appliquent aussi à ces dispositifs pour extraire le travail de sortie de la grille. Dans ce cas, l'intérêt principal d'une capacité MOS comparée à une diode Schottky est que la qualité de l'interface avec le substrat de silicium peut être mieux maîtrisée grâce aux savoir-faire technologiques développés pour la micro-électronique. Particulièrement, l'oxyde thermique de silicium (SiO₂) est réputé pour sa faible concentration d'états d'interface avec le silicium. Ceux-ci sont facilement passivés en réalisant des recuits en atmosphère hydrogénée de type *Forming Gaz* (N₂H₂, $T > 450^\circ\text{C}$) pour atteindre des concentrations de pièges inférieures à $N < 10^{10}\text{cm}^{-2}$. Dès lors, il est possible de s'affranchir du phénomène de *pinning* du niveau de Fermi qui empêche d'accéder au véritable travail de sortie du métal, indépendamment du substrat sur lequel il est déposé.

Cette partie expose le principe théorique d'extraction du travail de sortie des grilles métalliques des capacités MOS, ainsi que les principales difficultés qui peuvent être rencontrées. Mais surtout, cette partie évalue l'application de ces techniques à l'étude des mêmes couches d'ITO utilisées dans les cellules photovoltaïques à hétérojonction.

3.2.6.2 Modèle de la capacité MOS idéale

Une capacité MOS idéale peut se modéliser en associant en série une capacité d'oxyde C_{ox} avec la capacité du substrat semiconducteur C_{sc} , comme représenté figure 3.36.

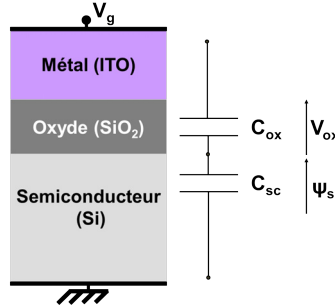


FIGURE 3.36 – Schéma d'un empilement Métal-oxyde-semiconducteur (MOS) idéal et représentation de son modèle électrique équivalent.

$$C_{eq} = \frac{C_{ox}C_{sc}}{C_{ox} + C_{sc}} \quad (3.44)$$

C_{ox} est constante. Elle est normalisée par rapport à la surface S du dispositif et dépend de la permittivité diélectrique ϵ_{ox} de l'oxyde et de son épaisseur T_{ox} à travers la relation :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{T_{ox}} \quad (3.45)$$

Remarque On parlera parfois d'épaisseur équivalente d'oxyde (EOT) dans la suite du manuscrit. Cette grandeur est utile, surtout en microélectronique, lorsque plusieurs oxydes de permittivités différentes sont empilés, afin de comparer les performances de différents empilements entre-eux. L'EOT est alors l'épaisseur totale de l'empilement d'oxydes, donnée en considérant une même permittivité en tout point de cet empilement, historiquement celle du dioxyde de silicium ($\epsilon_{ox} = 4\epsilon_0$). Ce n'est donc pas forcément l'épaisseur physique T_{ox} que l'on obtiendrait en microscopie électronique en transmission (TEM). Cependant, si l'empilement est constitué uniquement de SiO_2 alors on a bien $EOT = T_{ox}$.

La capacité différentielle C_{sc} n'est autre que la dérivée de la charge par rapport au potentiel de surface ψ_s qui représente la courbure des bandes dans le semiconducteur :

$$C_{sc} = -\frac{dQ_{sc}}{d\psi_s} \quad (3.46)$$

Cette courbure est la conséquence, à la fois de la différence des travaux de sortie grille-substrat ($WF_m - WF_{Si}$) mais aussi du fait de l'application d'une polarisation de grille V_g :

$$V_g = WF_m - WF_{Si} + \psi_s + V_{ox} \quad (3.47)$$

$$= WF_m - WF_{Si} + \psi_s - \frac{Q_{sc}}{C_{ox}} \quad (3.48)$$

Il n'est possible de donner une formule analytique pour l'expression de la charge Q_{sc} en fonction de ψ_s qu'en utilisant l'approximation de la statistique de Boltzmann pour les concentrations de porteurs en résolvant l'équation de Poisson [13]. De ce fait, cette formule analytique n'est valable qu'en dehors des régimes de dégénérescence des porteurs. Par ailleurs, de façon rigoureuse, il faut également prendre en compte la quantification des états dans les puits de potentiels. L'expression exacte peut alors s'obtenir en résolvant numériquement de manière auto-cohérente l'équation de Poisson-Schrödinger et en utilisant une statistique de Fermi pour les concentrations de porteurs, ce qui permet de tenir compte à la fois des effets quantiques et de dégénérescence. Un programme a été développé au laboratoire pour simuler en 1D de façon courante les mesures de capacités MOS [167]. Celui-ci permet notamment d'ajuster les paramètres comme l'épaisseur d'oxyde, le dopage du substrat ou le travail de sortie de la grille afin de reproduire les caractéristiques expérimentales. La figure 3.37 représente le résultat d'une telle simulation, comparée à une mesure $C(V)$ sur un dispositif MOS à grille ITO.

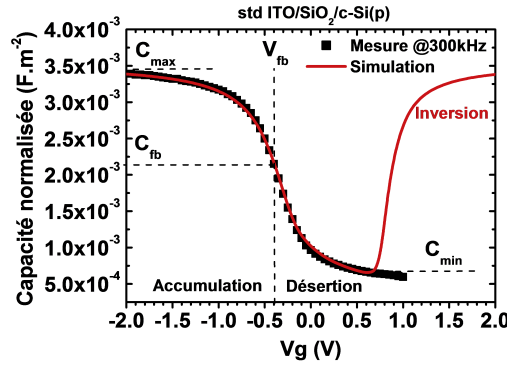


FIGURE 3.37 – Superposition d'une mesure $C(V)$ à 300kHz et d'une simulation.

Différents régimes de fonctionnement en fonction de la polarisation V_g sont visibles sur cette courbe $C(V)$ typique. Ils sont aussi caractérisés sur un schéma de bandes d'énergies par la courbure plus ou moins prononcée des bandes de conduction et de valence. Lorsqu'elles sont courbées vers le haut, c'est le régime d'accumulation ; lorsqu'elles sont courbées vers le bas, c'est le régime de désertion ou d'inversion, comme explicité figure 3.38.

- (a) **Accumulation** : les porteurs majoritaires s'accumulent en surface et écrantent les charges du substrat. La capacité de l'empilement est alors peu différente d'une capacité Métal-Isolant-Métal (MIM) :

$$C_{max} \sim C_{ox} \quad (3.49)$$

En première approximation, on peut donc utiliser C_{max} pour calculer l'épaisseur d'oxyde T_{ox} en utilisant la relation 3.46.

- (b) **Bandes plates** : la courbure des bandes peut être compensée pour une certaine tension de grille appelée tension de bandes plates (V_{fb}). $\psi_s = 0$; la charge nette est nulle dans le substrat. La capacité du substrat vaut :

$$C_{scfb} = \frac{\epsilon_s}{L_D} \quad (3.50)$$

où L_D est la longueur de Debye définie par 3.27. Cette expression dépendant exclusivement du dopage, il faut d'abord extraire le dopage du substrat pour calculer C_{fb} et remonter par régression à la tension de bandes plates.

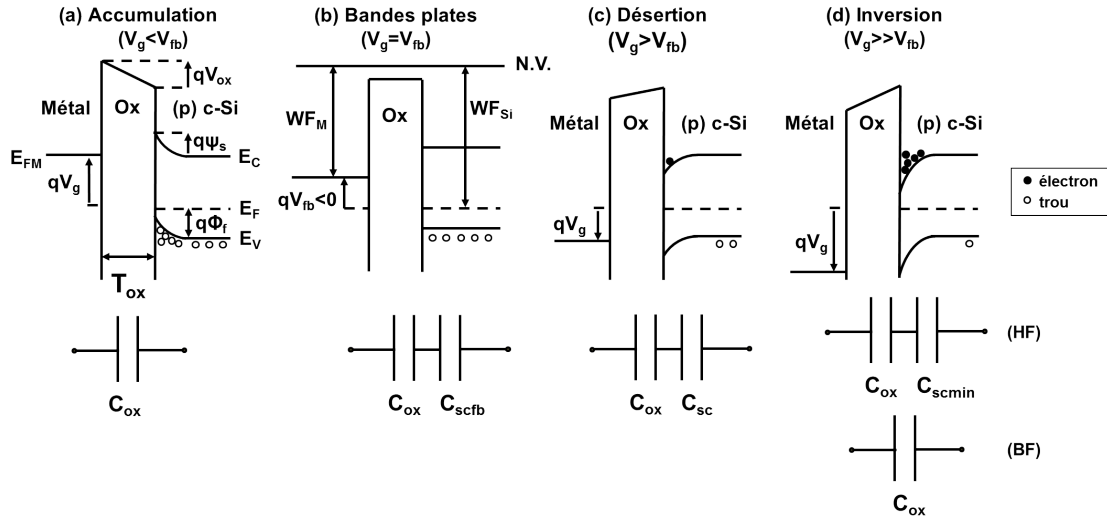


FIGURE 3.38 – Schéma représentant les différents régimes de fonctionnement d'une capacité MOS sur substrat p pour laquelle le travail de sortie du métal est inférieur à celui du substrat : (a) accumulation (b) bandes plates (c) désertion (d) inversion.

(c) **Désertion** : les porteurs majoritaires désertent une largeur W de silicium. La charge du substrat est due aux dopants ionisés. La capacité du substrat vaut :

$$C_{sc} = \frac{\epsilon_s}{W} \quad (3.51)$$

(d) **Inversion** : les porteurs minoritaires s'accumulent en surface du substrat pour former une couche d'inversion, qui écrante la capacité du substrat, comme en accumulation :

$$C_{inv} \sim C_{ox} \quad (3.52)$$

Cependant, ceci n'est visible expérimentalement qu'à basse fréquence. En effet, comme expliqué précédemment (3.2.4.2), une mesure $C(V)$ consiste à superposer un signal alternatif (AC) de faible amplitude (quelques kT/q) et de fréquence f ($20\text{Hz} < f < 1\text{MHz}$) à une polarisation continue (DC) V_g . Pour que les porteurs répondent à cette variation de potentiel, il faut que la période du signal d'excitation ($T = 1/f$) soit supérieure à leur temps de relaxation ou durée de vie τ . Cette condition est toujours respectée en pratique pour les porteurs majoritaires car leur temps de relaxation est extrêmement court ($\tau < 10^{-11}\text{s}$) [168]. En revanche, ce n'est pas toujours le cas pour les porteurs minoritaires, générés thermiquement, avec des durées de vie pouvant aller jusqu'à $\tau = 1\text{s}$. A haute fréquence, les porteurs minoritaires ne suivent plus le signal et la capacité mesurée est alors appelée C_{min} . Cette dernière est assimilée à une capacité de désertion due aux porteurs majoritaires dont la largeur de charge d'espace atteint une limite W_{lim} en forte inversion. La capacité du substrat vaut alors :

$$C_{scmin} = \frac{\epsilon_s}{W_{lim}} \quad (3.53)$$

En utilisant l'expression de Lindner et Brews pour W_{lim} , qui tient compte de la présence d'un nombre de minoritaires égal au nombre de dopants dans le substrat,

on obtient :

$$C_{scmin} = \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_{DOP}}{2kT \left[2.1 \ln \left(\frac{N_{DOP}}{ni} \right) + 0.33 \right]}} \quad (3.54)$$

Cette dernière expression permet notamment d'extraire de façon classique le dopage du substrat.

3.2.6.3 Principe d'extraction du travail de sortie de grille

La figure 3.39 reprend les principales notations permettant de relier la tension de bandes plates V_{fb} au travail de sortie de la grille métallique WF_M . En effet, lorsque $V_g = V_{fb}$ on a :

$$V_{fb} = WF_M - WF_{Si} \quad (3.55)$$

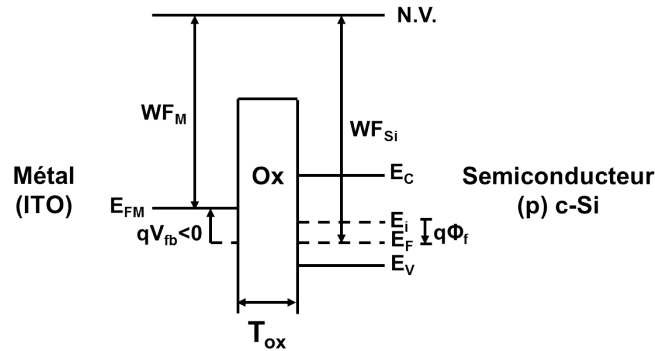


FIGURE 3.39 – Schéma de bandes d'une capacité MOS en bandes plates dans le cas d'un substrat de type p .

Pour rappel, le travail de sortie du silicium est relié au dopage du substrat par la relation 3.24 dans le cas d'un substrat de type p et 3.23 dans le cas d'un substrat de type n . L'extraction de cette tension de bandes plates ainsi que le dopage du substrat permet alors de remonter au travail de sortie de la grille.

Extraction de l'EOT

L'épaisseur équivalente d'oxyde s'obtient à partir de C_{ox} via la relation 3.46. En première approximation, on peut considérer que $C_{ox} = C_{max}$ repérée sur la courbe $C(V)$ en régime d'accumulation. Cette méthodologie, bien que simple à mettre en œuvre, souffre de certaines approximations, notamment celle qui consiste à négliger la capacité résiduelle en série C_{sc} en accumulation. Par ailleurs, pour des épaisseurs d'oxydes très faibles de l'ordre du nanomètre, les effets de *dark space*, dû au confinement quantique, peuvent devenir importants et induire une surestimation de l'épaisseur de l'oxyde de quelques dixièmes de nanomètres. Pour éviter ces approximations, on peut obtenir l'EOT de façon plus précise par ajustement des courbes expérimentales avec l'outil de simulation développé au laboratoire.

Extraction du dopage

De façon classique, le dopage du substrat s'obtient en repérant la valeur de C_{min} sur la courbe $C(V)$, en appliquant les relations 3.54 et 3.44 et en remplaçant C_{ox} par la valeur obtenue après extraction de l'EOT. On peut également obtenir le dopage par simulation grâce à une base de données de calculs de $Q_{sc}(\psi_s)$ pour différentes valeurs de dopage.

Extraction de la tension de bandes plates

Une fois le dopage du substrat et C_{ox} connu, on peut alors calculer C_{scfb} grâce à la relation 3.50, puis la capacité de l'empilement total en bandes plates C_{fb} via la relation 3.44. V_{fb} est alors l'abscisse du point de la courbe $C(V)$ d'ordonnée C_{fb} . Pour une extraction correcte, il faut également considérer la présence de charges dans l'oxyde et de pièges à l'interface oxyde/silicium qui peuvent déformer la courbe $C(V)$. Dans la suite, on verra comment s'affranchir de ces non idéalités.

3.2.6.4 Modèle réel de la capacité MOS

Dans la réalité, le modèle de la capacité MOS peut être très éloigné de celui de la figure 3.36. Les causes sont multiples ; on peut citer parmi elles, sans être exhaustif :

- les contraintes liées aux procédés technologiques qui peuvent avoir une incidence sur la qualité des matériaux en eux-mêmes ou sur les interfaces. Par exemple, un oxyde poreux ou contenant beaucoup de pièges sera responsable de la présence d'un fort courant de fuite.
- les contraintes liées au schéma d'intégration : certaines étapes de fabrication du dispositif peuvent dégrader les matériaux et interfaces présentes, comme les dépôts par pulvérisation cathodique ou les recuits à haute température.
- les contraintes physiques liées à la géométrie du dispositif comme les capacités parasites liées aux métallisations et interconnexions, ou les fuites de courant pour les oxydes très minces à cause de l'effet tunnel.

La figure 3.40 rend compte de quelques-uns des effets parasites les plus courants sous la forme d'un schéma électrique équivalent. L'objectif était de s'en affranchir en les modélisant et en les extrayant du signal électrique.

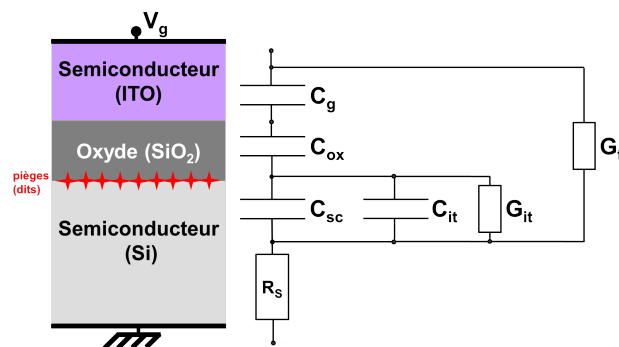


FIGURE 3.40 – Schéma d'un empilement Métal-oxyde-semiconducteur (MOS) réel et représentation d'un modèle électrique équivalent.

G_t est une conductance modélisant les fuites plus ou moins importantes à travers l'empilement. Par la suite, nous verrons que la modélisation des fuites de courant à travers l'oxyde peut également donner des informations sur le travail de sortie de la grille.

R_s est la résistance série de l'empilement. Comme on l'a vu dans la partie 3.2.4.2, le principe de mesure $C(V)$ nécessite d'utiliser une fréquence adéquate afin de limiter les artefacts liés aux fuites et à la résistance série. On verra par la suite comment on peut, et sous quelles limites, corriger l'effet de la résistance série sur les mesures $C(V)$.

C_{it} et G_{it} sont respectivement la capacité et la conductance liées à la présence de charges et de pièges à l'interface avec le silicium. Dans la suite, nous montrerons comment extraire les charges de l'oxyde ainsi que la réponse des pièges d'interface.

C_g est la capacité de grille à prendre en compte lorsque celle-ci n'est pas purement métallique. La grille peut en effet être un semiconducteur dégénéré comme le polysilicium très dopé, ou bien, comme dans notre cas, un TCO. On verra par la suite que nous pouvons négliger cette capacité dans le cas de nos couches d'ITO.

3.2.6.5 Correction des capacités parasites et de la résistance série

Capacité de plot

En pratique, pour des dispositifs de très petites tailles, comme c'est le cas sur les masques utilisés en microélectronique, la connexion électrique sur la surface active se fait via un plot déporté, comme représenté sur le schéma de la figure 3.41. En effet, le fait de poser une pointe directement sur la surface active peut endommager le dispositif, surtout lorsque les épaisseurs d'oxyde sont de l'ordre de quelques nanomètres seulement. Dans ce cas, il est important de s'assurer que la capacité parasite C_{plot} en parallèle du dispositif, formée par le plot métallique séparé du substrat par une forte couche d'oxyde, est négligeable par rapport à celle du dispositif C_{dispo} . Cette capacité parasite se mesure sur des plots isolés, comme on peut en trouver sur le masque. Dans notre cas, celle-ci est d'environ 0.5pF, soit de l'ordre de grandeur des valeurs de C_{min} de certains dispositifs de petite surface ($S < 100 \times 100 \mu m^2$). C_{plot} doit donc être soustraite de la capacité mesurée C_{mes} :

$$C_{mes} = C_{plot} + C_{dispo} \quad (3.56)$$

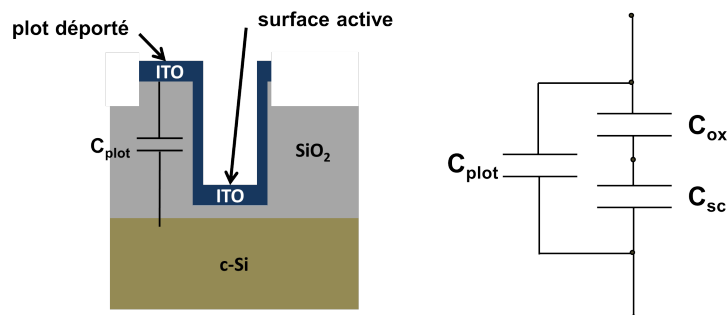


FIGURE 3.41 – (à gauche) Schéma en coupe d'un dispositif MOS à grille ITO illustrant la présence d'une capacité parasite de plot C_{plot} . (à droite) Schéma électrique équivalent correspondant à l'illustration de gauche.

Résistance série

Une résistance trop importante en série avec la capacité MOS, du fait d'une mauvaise prise de contact et d'un substrat trop résistif, provoque un affaissement de la

courbe $C(V)$ en accumulation à haute fréquence. Afin de permettre une extraction correcte, notamment de l'EOT, il faut donc s'assurer que les courbes $C(V)$ se superposent en accumulation pour plusieurs fréquences. Dans le cas contraire, on peut tenter de corriger cet artefact. Cette correction est cependant limitée à des valeurs de résistance série relativement faibles ($< 10\text{k}\Omega$).

Pour rappel, l'impédance $Z(\omega)$ mesurée par le capacimètre est :

$$Z(\omega) = \frac{1}{G_p + jC_p\omega} \quad (3.57)$$

Or, dans la réalité, il faut rajouter une résistance en série, comme représenté sur la figure 3.42. L'impédance corrigée de la résistance série vaut donc :

$$Z'(\omega) = Z(\omega) - R_s \quad (3.58)$$

Les $C_{p'}$ et $G_{p'}$ corrigées de la résistance série R_s s'expriment respectivement à partir de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'impédance corrigée $Z'(\omega)$:

$$C_{p'} = \text{Re}(Z'(\omega)) \quad (3.59)$$

$$G_{p'} = \frac{1}{\omega} \text{Im}(Z'(\omega)) \quad (3.60)$$

Il suffit alors de trouver la valeur minimale de R_s qui permette d'obtenir la superposition des courbes $C(V)$ en accumulation.

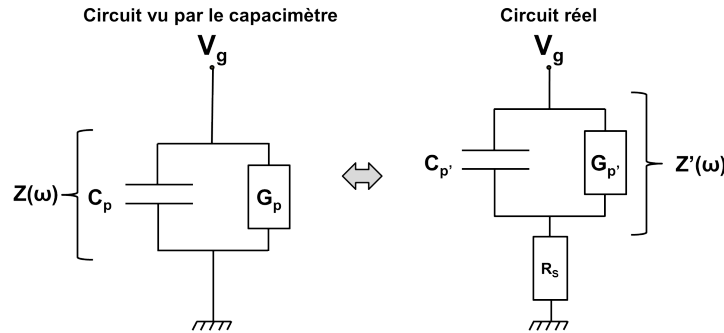


FIGURE 3.42 – (à gauche) Schéma électrique équivalent considéré par le capacimètre. (à droite) Schéma électrique équivalent avec résistance série.

3.2.6.6 Dipôles et charges fixes

La présence de dipôles aux interfaces, comme la présence de charges fixes dans l'oxyde décalent la tension de bandes plates d'une quantité notée respectivement δV ou ΔV_{fb} . Cela se traduit par une translation horizontale de la courbe $C(V)$. On note V_{fb}^* la tension de bandes plates effective :

$$V_{fb}^* = V_{fb} + \delta V + \Delta V_{fb} \quad (3.61)$$

Ces situations sont schématisées dans des diagrammes d'énergies visibles figures 3.43 (a) (b) et (c). Le travail de sortie effectif (EWF) est calculé à partir de la tension de bandes plates effective. L'effet sur la courbe $C(V)$ est reproduit figure 3.44 à l'aide de l'outil de simulation et dans le cas de charges fixes à l'interface SiO_2/Si .

Charges fixes

Elles proviennent de défauts dans l'oxyde dont l'état de charge est invariant avec la polarisation de grille contrairement aux états d'interface. ΔV_{fb} se calcule en intégrant deux fois l'équation de Poisson et en considérant une distribution de charge ρ_{ox} dans l'oxyde :

$$\Delta V_{fb} = -\frac{1}{\epsilon_{ox}} \int_0^{T_{ox}} \left(\int_0^x \rho_{ox}(u) du \right) dx \quad (3.62)$$

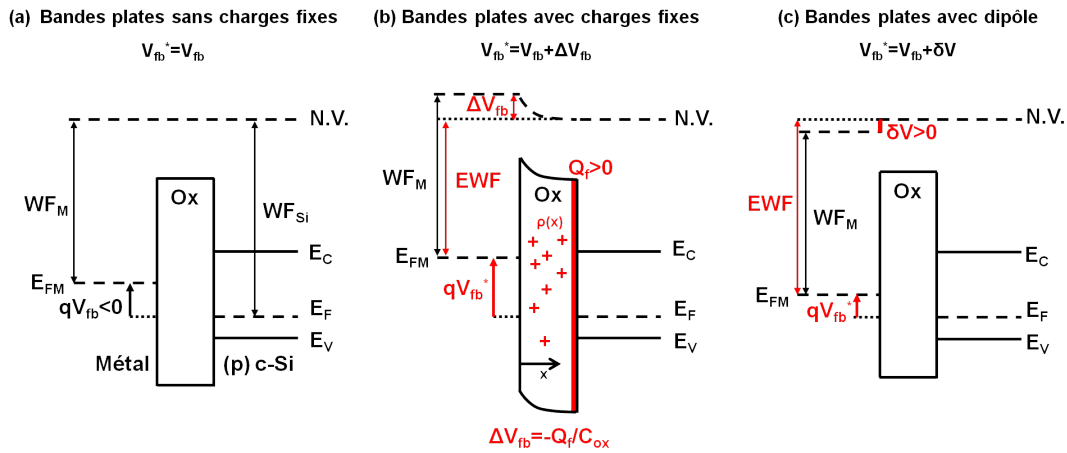


FIGURE 3.43 – Diagrammes de bandes d'une structure MOS en bandes plates sans charges dans l'oxyde (a), avec une distribution $\rho(x)$ de charges dans l'oxyde (b) et avec un dipôle à l'interface métal/oxyde (c). WF_M est le travail de sortie volumique du métal. EWF est le travail de sortie effectif accessible par la mesure $C(V)$.

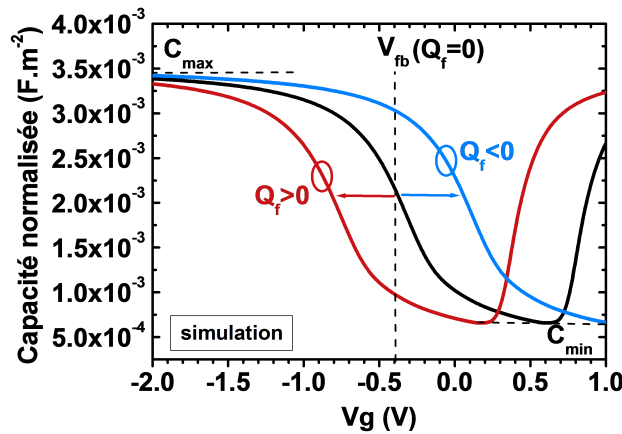


FIGURE 3.44 – Simulation de l'effet de la présence de charges fixes positives ou négatives à l'interface SiO_2/Si sur une caractéristique $C(V)$ de capacités MOS sur substrat p.

D'après le théorème de Gauss, l'effet d'une distribution de charge ρ_{ox} dans le volume de l'oxyde peut toujours se ramener à l'effet d'une charge effective Q_f placée à l'interface SiO_2/Si comme représenté sur le schéma de la figure 3.43.

On définit Q_f à l'aide de Q_{ox} et \bar{x} , respectivement la charge totale dans l'oxyde et le

barycentre de ces charges :

$$Q_f = Q_{ox}(\frac{\bar{x}}{T_{ox}}) \quad (3.63)$$

$$Q_{ox} = \int_0^{T_{ox}} \rho_{ox}(x) dx \quad (3.64)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{Q_{ox}} \int_0^{T_{ox}} x \rho_{ox}(x) dx \quad (3.65)$$

Dans ce cas, l'expression de 3.62 peut se réécrire :

$$\Delta V_{fb} = -\frac{Q_f}{C_{ox}} \quad (3.66)$$

$$= -\frac{Q_f EOT}{\epsilon_{SiO_2}} \quad (3.67)$$

Ainsi, lorsque la quantité de charges Q_f dépasse quelques $2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ pour une épaisseur de SiO_2 d'une dizaine de nanomètres, l'erreur sur V_{fb} atteint une centaine de millivolt. Ce constat nous oblige à déterminer avec précision cette quantité de charges pour garantir l'extraction du travail de sortie. La technique du biseau d'oxyde s'y prête particulièrement : elle a déjà été éprouvée par le passé et a fait l'objet de plusieurs publications [169]. Cette technique consiste à mesurer plusieurs capacités MOS d'EOTs différentes. En effet, la tension de bandes plate effective V_{fb}^* dépend directement de l'épaisseur d'oxyde à travers le terme C_{ox} dans la relation 3.66. Dans le cas d'une charge fixe d'interface Q_f on a :

$$V_{fb}^* = V_{fb} - \frac{Q_f EOT}{\epsilon_{SiO_2}} \quad (3.68)$$

Un tracé de V_{fb}^* en fonction de EOT donnera alors une droite de pente $-Q_f/\epsilon_{SiO_2}$ tandis que l'ordonnée à $EOT = 0$ donnera directement la tension de bandes plates. Dans le cas d'une distribution volumique de charges, la courbe ne sera plus linéaire mais un arc de cercle apparaîtra. En effet, dans le cas d'une distribution de charge constante dans le volume de l'oxyde, on a : $\rho_{ox}(x) = C^{te}$, d'où :

$$V_{fb}^* = V_{fb} - \frac{C^{te} \times EOT^2}{2\epsilon_{SiO_2}} \quad (3.69)$$

Pour appliquer cette technique, il peut être utile de réaliser par gravure un profil d'épaisseur d'oxyde graduel sur une même plaque de silicium, comme représenté figure 3.45. Les hypothèses de cette technique sont de considérer le profil de charge dans l'oxyde et les propriétés matériaux comme invariants avec l'EOT.

Étendons maintenant ces relations dans le cas plus complexe d'un bicouche constitué de deux oxydes différents Ox_1 et Ox_2 , comme représenté sur le schéma de la figure 3.46 (a). Dans ce cas, des charges peuvent être présentes dans le volume de chaque oxyde et aux interfaces Ox_1/Ox_2 et Ox_2/Si notées respectivement Q_{f1} et Q_{f2} ¹⁵. En négligeant les distributions volumiques de charges¹⁶, l'expression de V_{fb}^* devient :

15. Pour rappel, les charges à l'interface métal/ Ox_1 n'ont pas d'effet sur la mesure $C(V)$.

16. Dans le cas de distributions volumiques non négligeables, on obtient des arcs de cercles et l'extraction devient trop complexe.

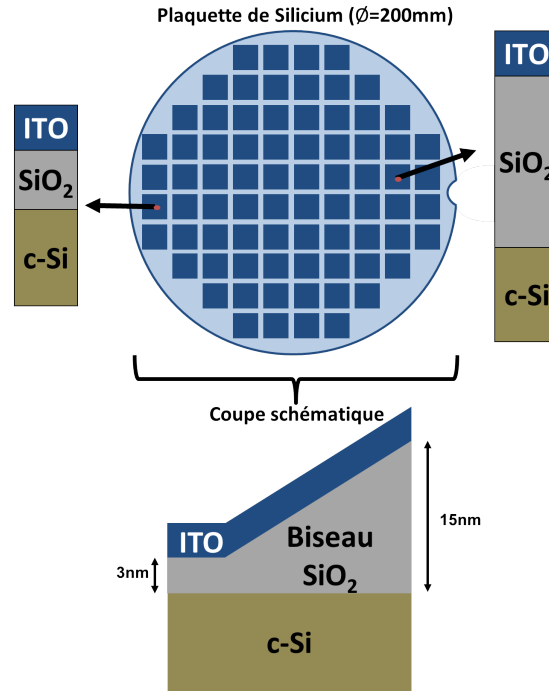


FIGURE 3.45 – Représentation du biseau d'oxyde présent en surface d'une plaquette de silicium 200mm soumise aux tests électriques. (En haut) plaquette de silicium vue de dessus. Deux coupes de dispositifs d'épaisseur d'oxyde différentes sont également représentés. (En bas) vue en coupe simplifiée du biseau d'oxyde sur l'ensemble de la plaquette en omettant la texturation de surface.

$$V_{fb}^* = V_{fb} - \frac{Q_{f1} EOT_{Ox1}}{\epsilon_{SiO2}} - \frac{Q_{f2} EOT}{\epsilon_{SiO2}} \quad (3.70)$$

Avec $EOT = EOT_{Ox1} + EOT_{Ox2}$; EOT_{Ox1} et EOT_{Ox2} étant les épaisseurs équivalentes SiO_2 respectives des couches Ox_1 et Ox_2 . La figure 3.46 (b) illustre ce qu'on obtiendrait après extraction de V_{fb} en fonction de EOT . Pour extraire toutes les charges, il est donc nécessaire de faire varier les deux épaisseurs d'oxyde indépendamment.

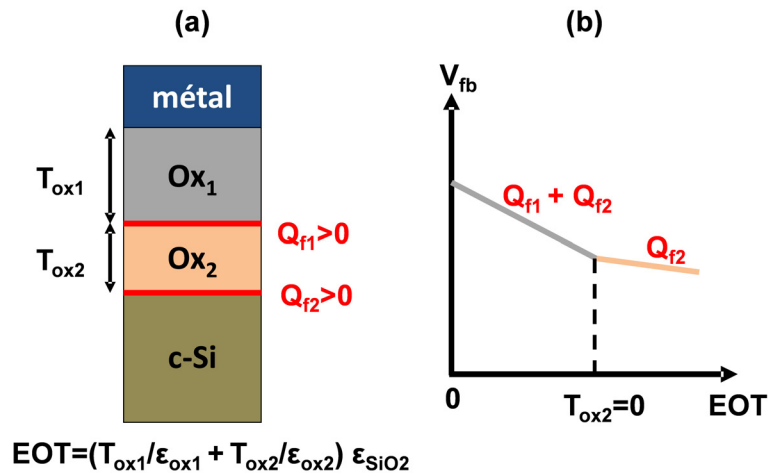


FIGURE 3.46 – Illustration du principe de la technique du biseau appliquée à un bicouche d'oxydes Ox_1 et Ox_2 de permittivités diélectriques respectives ϵ_{Ox1} et ϵ_{Ox2} . (a) Schéma de l'empilement et (b) allure théorique de la tension de bandes plates en fonction de l'épaisseur SiO_2 équivalente (EOT).

Dipôles

Contrairement aux charges fixes dans l'oxyde, il n'est pas possible d'extraire les décalages de tension δV dus aux dipôles par la technique du biseau car la dépendance de δV avec EOT n'est pas connue *a priori*¹⁷. Il est possible de détecter la présence d'un dipôle en comparant les résultats d'extraction de travail de sortie effectif de différents empilements avec la technique du biseau [169]. En présence d'un dipôle significatif, on devrait en effet constater une dépendance de EWF avec la nature de l'oxyde utilisé.

3.2.6.7 Extraction des états d'interface (Dit)

Les états présents à l'interface SiO_2/Si (Dit) ont deux effets sur la caractéristique $C(V)$: un effet statique et un effet dynamique.

Effet statique

Donneurs ou accepteurs, les pièges contribuent également au décalage de V_{fb} via leur charge statique nette notée Q_{it} . Comme représenté figure 3.47, les états accepteurs (donneurs) sont par convention chargés négativement (positivement) lorsqu'ils sont occupés (vides), soit lorsqu'ils sont situés au-dessous (au-dessus) du niveau de Fermi E_F . Q_{it} dépend alors de la position de E_F à l'interface, elle-même variant avec ψ_s . Q_{it} n'est donc pas nécessairement constante avec la polarisation ; l'effet sur la caractéristique $C(V)$ n'est alors pas forcément linéaire contrairement à l'effet de charges fixes d'interface. Pour un profil énergétique constant de défauts à l'interface (cas simulé figure 3.48), on note par exemple une déformation de la caractéristique $C(V)$ indépendante de la fréquence, essentiellement dans la zone d'accumulation.

En considérant à la fois les charges fixes et les charges piégées dans les états d'interface, le décalage de tension de bandes plates vaut :

$$\Delta V_{fb} = -\frac{Q_f + Q_{it}}{C_{ox}} \quad (3.71)$$

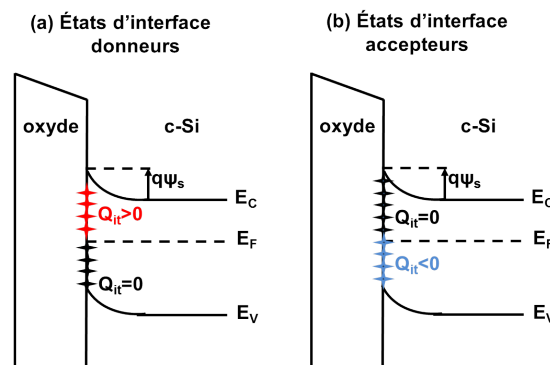


FIGURE 3.47 – Diagrammes de bandes d'une structure MOS illustrant la présence de charges d'interface dues au remplissage des pièges à l'interface SiO_2/Si à une polarisation donnée. (a) cas de pièges donneurs et (b) cas de pièges accepteurs.

17. L'intensité du dipôle peut évoluer lors du dépôt des premières couches atomiques de l'oxyde [169].

Effet dynamique La déformation de la caractéristique $C(V)$, entourée par un cercle en pointillés sur la figure 3.48, est due à la réponse en fréquence des états d'interface. Contrairement aux charges fixes, les Dit peuvent émettre ou capturer des porteurs. Ce comportement peut se modéliser par l'addition d'une capacité C_{it} en parallèle avec C_{sc} comme représenté figure 3.40. La fréquence de coupure de ce mécanisme de piégeage dépend du temps caractéristique de piégeage/dépiégeage des porteurs. Au-delà d'une certaine fréquence de mesure, les pièges ne peuvent plus suivre le signal AC et la capacité équivalente tend vers sa valeur sans pièges. Il est donc important de disposer de mesures $C(V)$ à différentes fréquences pour s'assurer que l'extraction de V_{fb} selon la méthode expliquée précédemment converge vers une même valeur à mesure que la fréquence augmente.

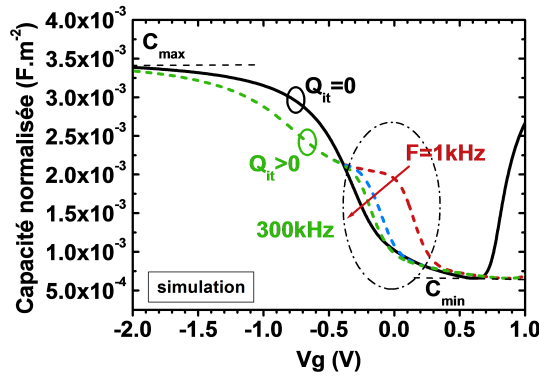


FIGURE 3.48 – Illustration par simulation de l'effet statique et dynamique des états à l'interface SiO_2/Si sur la caractéristique $C(V)$ d'une capacité MOS.

Extraction des états d'interface

Comme on l'a vu pour les charges fixes, la technique du biseau permet de s'affranchir de l'effet d'une charge statique à l'interface, cependant l'effet dynamique causé par la présence des états d'interface nécessite d'adopter une autre approche pour s'en affranchir. Les états d'interface, peuvent être extraits en utilisant la méthode dite *basse et haute fréquence* [170]. Dans cette dernière, la capacité C_{it} est déduite de la différence entre une mesure $C(V)$ réalisée à haute fréquence (C_{HF}), censée ne pas contenir la contribution des états d'interface et une autre à basse fréquence (C_{BF}), censée contenir la contribution totale de ces derniers. On a alors :

$$C_{it} = \left(\frac{1}{C_{BF}} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{HF}} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1} \quad (3.72)$$

La densité d'états d'interface $D_{it}(V_g)$ s'obtient pour chaque point de polarisation V_g , correspondant à une position énergétique $E(V_g)$ dans le gap du silicium, référencé par rapport au niveau de Fermi intrinsèque $E_i \sim E_g/2$ ¹⁸, par les relations :

18. Voir figure 3.39 pour la définition des différentes notations.

$$D_{it}(V_g) = \frac{C_{it}(V_g)}{q} \quad (3.73)$$

$$E(V_g) = q(\psi_s(V_g) - \phi_f) \quad (3.74)$$

$$= q \left[\int_{V_{fb}}^{V_g} \left(1 - \frac{C_{BF}(V)}{C_{ox}} \right) dV - \phi_f \right] \quad (3.75)$$

A priori, il n'y a pas de raison pour que la quantité D_{it} soit constante à mesure que l'épaisseur d'oxyde varie. Pour permettre l'utilisation de la technique du biseau il est donc préférable de soustraire l'effet de Q_{it} pour chaque épaisseur d'oxyde.

3.2.6.8 Application aux structures à grille ITO

Validation du modèle de grille métallique pour l'ITO

L'application de cette technique d'extraction pour une grille TCO comme l'ITO demande de vérifier certaines hypothèses, notamment vérifier si la grille a un comportement métallique ou bien un comportement semiconducteur. En effet, la concentration de porteurs dans l'ITO dépend des conditions de dépôt et peut varier, comme on l'a vu dans la première partie, en même temps que le travail de sortie. A priori, une désertion de porteurs peut donc également se produire dans l'ITO et induire l'apparition d'une capacité de grille C_g dont a parlé plus tôt. La simulation de la figure 3.49 (a) nous indique ce que l'on pourrait obtenir par mesure $C(V)$ si un tel cas se présentait. Les calculs sont réalisés pour une concentration de porteurs $N_e > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ qui correspond à une limite basse pour nos échantillons d'ITO. A forte polarisation, on devrait observer un affaissement de la courbe CV d'autant plus important que la constante diélectrique de l'ITO est faible. Le cas métallique est représenté par le cas $\epsilon = \infty$.

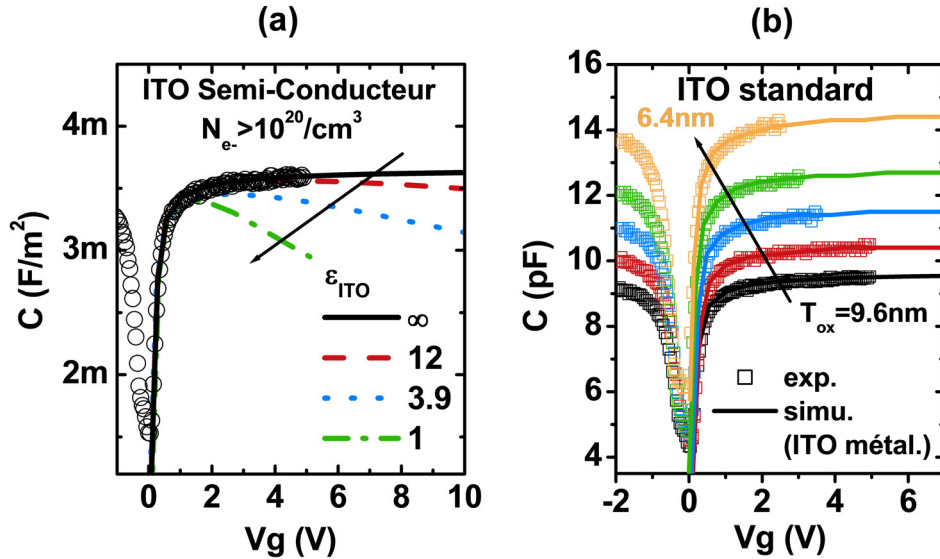


FIGURE 3.49 – (a) Simulation de la capacité d'inversion d'une structure ITO/oxyde/silicium dans le cas où l'ITO est considéré comme un semiconducteur avec $N_e > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et pour différentes valeurs de permittivité diélectrique relative. (b) Ajustement par simulation des mesures $C(V)$ de structures ITO/SiO₂/(p)c-Si pour différentes épaisseurs de SiO₂. Les mesures sont réalisées en mode quasi-statique (très basse fréquence) et sous éclaircissement. Les simulations utilisent un modèle de grille métallique pour l'ITO.

Pour vérifier si un tel phénomène se produit sur nos dispositifs, nous avons dû faire des mesures spécifiques pour se placer dans les conditions d'observation de cette déplétion de grille. Rappelons que la déplétion de l'ITO ne peut se produire que pour des fortes tensions de grille positives ce qui place la surface des substrats de type p en régime d'inversion. Or, dans les conditions usuelles, le régime d'inversion n'est pas visible par manque de porteurs minoritaires : la capacité de désertion est faible et les variations de capacité de grille ne sont pas repérables facilement. Dans ce cas, il faut donc générer des porteurs minoritaires en quantité suffisante, par exemple en éclairant les dispositifs avec de la lumière blanche pendant les mesures $C(V)$. Des résultats de ce type de mesure pour une grille ITO standard sont représentés figure 3.49 (b) ; on ne voit pas d'affaissement ; l'effet de déplétion de l'ITO est donc négligeable. D'après les résultats de la figure (a), on peut aussi estimer que la constante diélectrique relative est supérieure à 12. D'autre part, comme on peut le voir pour chaque épaisseur d'oxyde, la simulation utilisant le modèle de grille métallique est satisfaisant pour reproduire les résultats expérimentaux¹⁹ ; on considérera alors l'ITO comme métallique dans les modèles.

Mise en œuvre de la technique

Pour permettre de comparer les résultats d'extraction de travail de sortie pour une grille ITO et pour une grille métallique standard, nous avons réalisé une plaque de référence comportant des dispositifs MOS dont la grille est en $AlCu$. Les caractéristiques $C(V)$ obtenues sur la partie la plus épaisse du biseau de chaque plaque sont données figure 3.50. Sur cette même figure sont aussi reportés les extractions de EOT , C_{fb} , ainsi que les concentrations de Dit.

On voit d'abord que les courbes ITO et $AlCu$ se superposent comme attendu en inversion et accumulation pour une même position sur chaque plaque, ce qui témoigne que les biseaux d'oxyde sont reproduits de façon rigoureusement identique. Dans un second temps, on remarque un fort décalage des tensions de bandes plates d'environ 1.1V. L'importance de ce décalage pourrait faire penser que l'ITO standard possède un très fort travail de sortie comparé à celui de l' $AlCu$ que l'on attendrait plus proche du travail de sortie de l'aluminium (4.1eV) que du cuivre (4.6eV) étant donné que le pourcentage en cuivre est faible. Cependant, la présence d'une forte quantité de Dit sur le dispositif de référence, qui peut d'ailleurs certainement s'expliquer par la présence de cuivre, nous invite à émettre des réserves concernant ce décalage en V_{fb} . En effet, il pourrait être en partie dû à des charges à l'interface Si/SiO_2 .

Pour en savoir plus, les extractions complémentaires ont été faites sur l'ensemble du biseau. On obtient par exemple le réseau de courbes de la figure 3.51 (a). Les extractions d' EOT nous permettent aussi d'obtenir une cartographie représentative du biseau d'oxyde, comme sur la figure 3.51 (b).

Concernant les extractions de profils de Dit en fonction de l'énergie, celles-ci nous indiquent un maximum de densité situé à 0.2eV sous le milieu du gap pour les structures à grille ITO, tandis que pour l' $AlCu$ le profil est assez uniforme sur l'ensemble du gap (non représenté). Des techniques plus complexes mais plus précises comme la méthode de la conductance [171] pourraient ici être utiles pour commenter plus amplement la signature énergétique de ces pièges ; on peut néanmoins commenter la différence des profils de Dit en fonction de l'épaisseur d'oxyde visible sur la figure 3.52 (a). La densité de Dit est relativement élevée et invariante avec l' EOT pour les dispositifs $AlCu$ alors

19. On notera qu'aucun effet de déplétion de grille n'a été observé sur tous les échantillons testés pendant cette thèse.

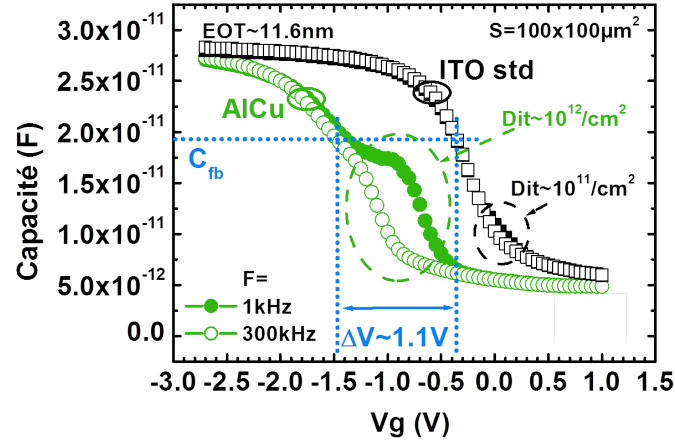


FIGURE 3.50 – Comparaison de mesures $C(V)$ d'empilements $AlCu/SiO_2/(p)c-Si$ et $ITO/SiO_2/(p)c-Si$ à basse fréquence (symboles vides) et haute fréquence (symboles pleins).

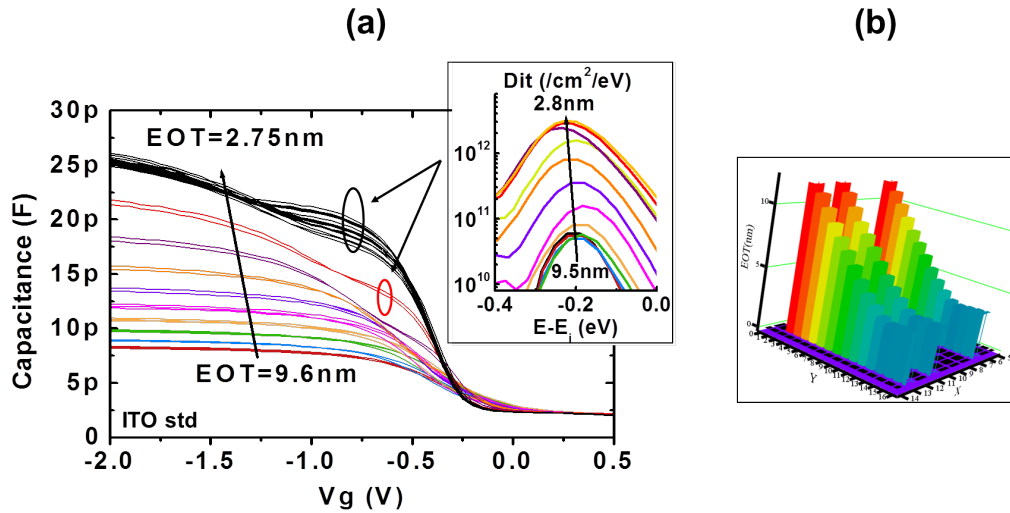


FIGURE 3.51 – (a) Réseau de caractéristiques $C(V)$ de dispositifs MOS à grille ITO d'épaisseurs d'oxyde décroissantes (1 kHz). Les extractions de densité énergétique des états d'interface (Dit) sont données pour chaque épaisseur d'oxyde dans l'insert. (b) Profil de biseau d'oxyde obtenu après extraction de l'EOT sur trois rangées de 16 puces d'une plaquette de silicium.

qu'elle est assez faible pour les oxydes épais des dispositifs à grille ITO et qu'elle augmente exponentiellement à mesure que l'épaisseur d'oxyde diminue, avec un effet de seuil à 7nm. Voyons maintenant quelle est l'incidence de cette signature de Dit sur les résultats électriques. Les deux schémas à droite de la figure 3.52 (a) illustrent chacun un profil possible de dégradation du biseau d'oxyde. L'augmentation exponentielle de la densité d'état d'interface (Dit) se traduit directement par la variation de la tension de bandes plates, comme en témoigne la corrélation obtenue entre V_{fb} et ΔV_{fb} visible sur la figure 3.52 (b).

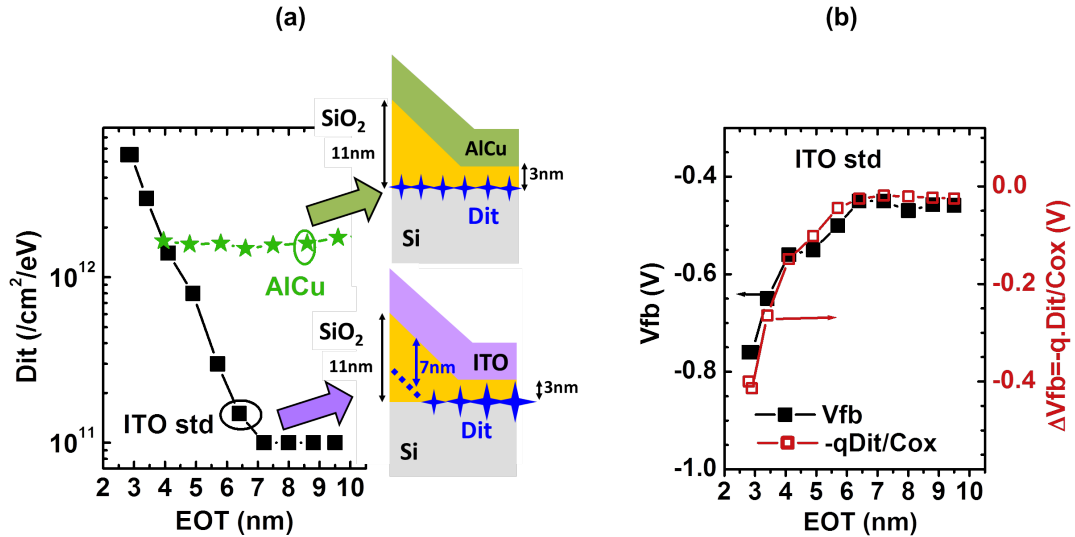


FIGURE 3.52 – (a) Extraction de la densité maximale des pièges d'interface en fonction l'épaisseur d'oxyde de structures MOS à grille ITO ou AlCu. (b) Corrélation entre la tension de bandes plates extraite (V_{fb}) et l'écart en tension (ΔV) engendré par la densité de pièges d'interface (Dit) extraite.

Les deux plaques ont subi les mêmes traitements avant la fabrication de la grille, dont notamment un recuit sous atmosphère hydrogénée pour permettre de passiver les liaisons pendantes à l'interface SiO_2/Si ; on peut alors penser que ces dégradations sont liées aux étapes de dépôt PVD et de recuits *in situ* des matériaux. Or, comme l'attestent les résultats de la figure 3.53, on a pu mesurer la même dégradation caractéristique en fonction de l'épaisseur pour des échantillons contenant des grilles de TCO non recuits comme l'IO; les étapes de recuits ne jouent donc aucun rôle par rapport à la dégradation observée.

Des dégradations similaires ont déjà été observées après dépôt ITO par certains auteurs [86, 89]; plusieurs explications ont été avancées pour les expliquer. Notamment, des décharges de courant pourraient se produire à travers l'oxyde à cause d'une non uniformité de potentiel entre la face avant et la face arrière de la plaque de silicium en présence du plasma d'Argon [86]. De même, on est en présence d'un intense rayonnement UV pendant les dépôts des TCOs [86, 89]; or des photons UV d'énergie $\sim 8.8\text{eV}$ sont susceptibles d'induire des charges positives dans le SiO_2 ainsi que des états d'interface [172]. Selon une autre étude [173], il a aussi été montré que des photons d'énergies supérieures à $\sim 7.9\text{eV}$ pourraient induire la rupture des liaisons $Si-H$ présentes à l'interface SiO_2/Si . Dans notre cas, le pic de densité d'états à l'interface situé à $E_V + 0.2/0.3\text{eV}$ pourrait effectivement être la signature de la formation de centres Pb [174] c'est-à-dire des liaisons pendantes Si initialement passivées par l'hydrogène. De plus, la présence d'un seuil de dégradation pour une épaisseur de SiO_2 d'environ 7nm

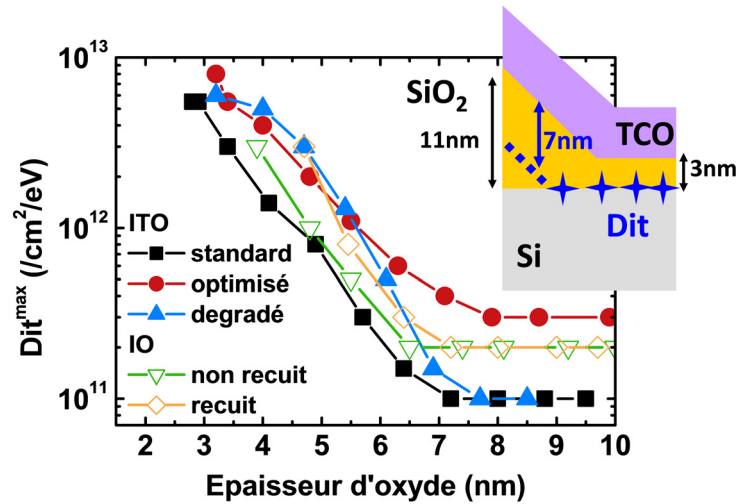


FIGURE 3.53 – Extraction de la densité maximale des pièges d'interface (Dit^{max}) en fonction l'épaisseur d'oxyde de structures MOS à grille ITO ou IO.

est assez cohérent avec un phénomène d'irradiation UV. En effet, l'oxyde absorberait une partie des photons d'énergies supérieures à la valeur de sa bande interdite $\sim 9\text{eV}$ avant qu'ils n'arrivent à l'interface. Cette dernière serait donc d'autant plus protégée que l'épaisseur d'oxyde est suffisamment importante pour absorber tous ces photons. Par ailleurs, il est connu que l'absorption optique dans un matériau décroît exponentiellement avec la profondeur pénétrée par les photons ; on pourrait donc aussi expliquer l'augmentation exponentielle de la densité d'états d'interface à mesure que l'épaisseur d'oxyde est réduite.

La correction de la contribution non constante des pièges d'interface a ensuite été faite afin d'obtenir la figure 3.54. Sur celle-ci, les droites obtenues indiquent que les charges dans l'oxyde ne sont pas distribuées en volume mais à l'interface avec le silicium. Après correction de la contribution des pièges, la pente de la droite relative à l'ITO est très faible, ce qui indique une quantité négligeable de charges à cette interface ($< 10^{11}\text{cm}^{-2}$). *A contrario*, la charge extraite pour l'AlCu est nettement plus importante ($\sim 9 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$). Cette différence s'explique par le fait que la contribution des états d'interface n'a pas été corrigée. La charge extraite pour l'AlCu est donc la somme des charges fixes et des charges induites par les pièges, toutes deux positives.

Maintenant que nous avons discuté de l'influence des charges fixes dans l'oxyde et des pièges d'interface, voyons ce que donnent les extractions de travail de sortie. L'EFV de l'ITO standard donné par extrapolation à $EOT = 0$ vaut $4.7 \pm 0.05\text{eV}$ et est en accord avec la littérature tandis que celui de l'AlCu est de $4.1 \pm 0.05\text{eV}$, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'un faible pourcentage de cuivre dans cet alliage. Cette technique semble donc satisfaisante pour extraire le travail de sortie de l'ITO.

En dernier lieu, on peut donc affirmer que le décalage de tension de bandes plates visible sur la figure 3.50 était bien dû en grande partie à la présence de charges à l'interface SiO_2/Si .

Résumé

En résumé, le travail de sortie de l'ITO peut s'extraire des mesures $C(V)$ en utilisant un modèle de capacité MOS à grille purement métallique. Des mesures $C(V)$ à haute

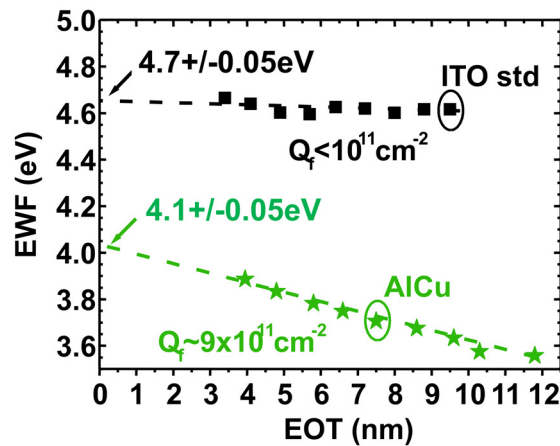


FIGURE 3.54 – Travail de sortie effectif de l'ITO standard et de l'AlCu déposés sur un biseau de SiO_2 en fonction de l'EOT. Les valeurs de EWF sont calculées à partir des tensions de bandes plates extraites des mesures $C(V)$; le niveau de Fermi dans le substrat est estimé à 5.02eV par rapport au niveau du vide.

et basse fréquence doivent être réalisées sur chaque puce d'un biseau d'oxyde. Pour chaque puce les étapes suivantes sont nécessaires :

1. correction des capacités parasites éventuelles,
2. correction de la résistance série éventuelle,
3. extraction de l'EOT,
4. extraction du dopage,
5. extraction de la densité de pièges d'interface (Dit),
6. extraction du V_{fb} et calcul du travail de sortie effectif EWF.

On trace ensuite un graphique $V_{fb}(EOT)$ ou $EWF(EOT)$ afin d'extraire $V_{fb}(EOT = 0)$ ou $EWF(EOT = 0)$ qui correspondent respectivement à la tension de bandes plates et au travail de sortie effectif de la grille corrigés des charges dans l'oxyde. A noter que si les Dit ne sont pas constants avec l'EOT, il est important de corriger V_{fb} avant de faire ce tracé. S'ils sont constants, leur contribution sera corrigée en même temps que celle des charges fixes.

Les extractions révèlent que le dépôt de la grille ITO dégrade l'interface Si/SiO_2 . La dégradation devient très importante pour les fines épaisseurs d'oxyde au point de modifier considérablement la valeur effective du travail de sortie de l'ITO. Néanmoins, cette technique permet de donner une valeur de travail de sortie indépendante de tout effet des charges et états d'interface avec le silicium. Les valeurs extraites sont résumées dans le tableau 3.7; la valeur du travail de sortie de l'ITO standard extraite vaut $4.7 \pm 0.05\text{eV}$.

C(V) biseau SiO_2	$N_{DOP} (\text{cm}^{-3})$	$WF_{Si} (\text{eV})$	EWF grille (eV)
ITO/ SiO_2 /c-Si(p)	5×10^{16}	5.02	4.7
AlCu/ SiO_2 /c-Si(p)	5×10^{16}	5.02	4.1

TABLE 3.7 – Dopage du substrat silicium et travaux de sortie effectifs de l'ITO standard et de l'AlCu extraits par technique $C(V)$ sur biseau de SiO_2 .

Au vu de ces résultats, on peut légitimement se poser les questions suivantes :

- La dégradation de l'interface Si/SiO_2 est-elle inévitable et son ampleur dépend-elle des paramètres procédés ?
- Peut-on confirmer les valeurs de travaux de sortie effectifs par une autre technique, moins sensible aux charges et pièges d'interface ?
- La valeur du travail de sortie est-elle différente lorsque l'ITO est déposé sur un autre matériau que du SiO_2 ?

Nous essaierons d'y répondre progressivement dans la suite de ce chapitre.

3.2.7 Analyse des courants de fuite de structures MOS

3.2.7.1 Les courants de fuite de grille

Le courant de grille traversant l'épaisseur T_{ox} d'oxyde à l'obscurité est la conséquence du passage des électrons et des trous selon plusieurs mécanismes physiques. La figure 3.55 en donne les principaux :

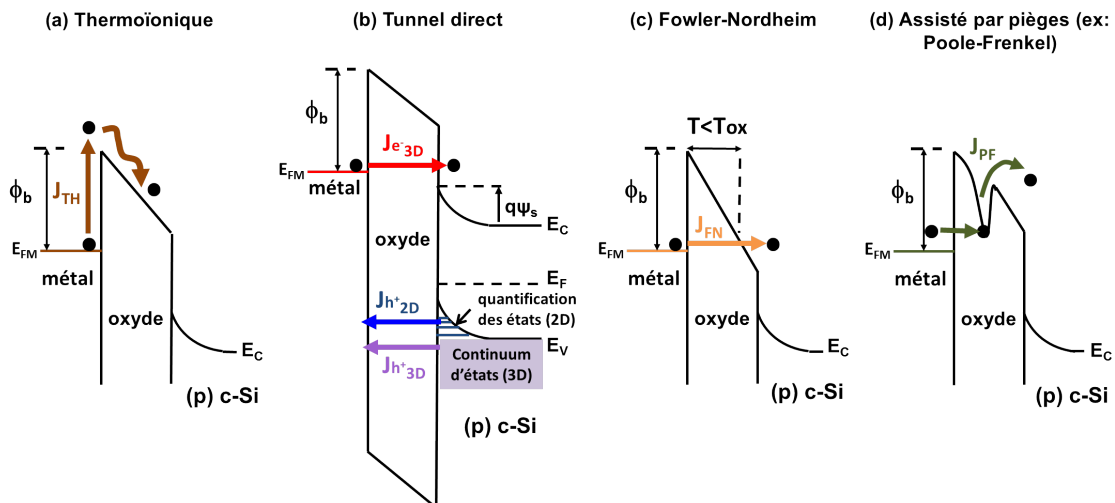


FIGURE 3.55 – Mécanismes de fuites de grille d'un empilement MOS [13].

(a) Le courant thermoïonique est un mécanisme classique de conduction dans lequel un électron doit gagner une quantité d'énergie thermique suffisante pour passer une barrière de potentiel. Dans le cas de la capacité MOS, une barrière de potentiel est par exemple la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du métal et le bas de la bande de conduction de l'oxyde, qui se situe généralement assez haut en énergie. Les différentes hauteurs de barrière dans le cas où l'oxyde est du SiO_2 sont très importantes, ce qui fait que le passage par effet thermoïonique est très peu probable à température ambiante même sous l'effet d'un champ électrique pouvant, comme on l'a vu en 3.2.5.1, diminuer la barrière. Par exemple, l'affinité électronique du SiO_2 étant d'environ $\sim 0.9\text{eV}$, la barrière à franchir pour un électron dans un métal de grille possédant un travail de sortie en milieu de gap du silicium cristallin ($EFW \sim 4.6\text{eV}$) est très élevée : $\phi_b \sim 3.7\text{eV}$. De même, étant donné la bande interdite importante du SiO_2 ($E_g \sim 9\text{eV}$), la barrière à franchir pour les trous du substrat est encore plus importante.

(b) Le courant tunnel direct résulte du passage d'un électron directement à travers une barrière de potentiel, sans gain d'énergie thermique. Ce passage serait impossible en mécanique classique et ne peut se comprendre qu'en considérant la distribution spatiale

de la fonction d'onde de l'électron, décrite par la mécanique quantique. Celle-ci peut pénétrer la barrière de potentiel. Pour les fines épaisseurs d'oxyde, il existe alors une probabilité non nulle de présence de l'électron de part et d'autre de la barrière. Sous l'action du champ électrique, celui-ci peut donc la traverser, c'est l'*effet tunnel*.

(c) Le courant tunnel assisté par le champ électrique ou courant Fowler-Nordheim est un courant tunnel qui traverse seulement la partie de la barrière la plus réduite sous l'effet du champ électrique ($T < T_{ox}$), comme expliqué sur le schéma.

(d) Le courant assisté par les pièges dans l'oxyde comme le courant Poole-Frenkel résulte de la présence d'électrons piégés dans des états à l'intérieur de la bande interdite de l'oxyde, créant des puits de potentiel. L'excitation de ces électrons dans la bande de conduction de l'oxyde se fait de façon analogue au mécanisme thermoïonique.

3.2.7.2 Principe d'extraction

Pour remonter à une information sur le travail de sortie du métal de grille, il faut polariser la grille négativement par rapport au substrat pour mesurer un courant d'électrons. Pour des épaisseurs de SiO_2 de l'ordre de 10nm, le courant de grille dominant est en général un courant Fowler-Nordheim. Il est cependant nécessaire d'atteindre des champs électriques suffisants dans l'oxyde tout en restant inférieur au champ de claquage. L'oxyde doit donc être de bonne qualité. L'expression de ce courant est donnée par [13] :

$$J_{FN} \propto \mathcal{E}_{ox}^2 \exp \left(-\frac{4\sqrt{2m^*}(q\phi_b)^{3/2}}{3q\hbar\mathcal{E}_{ox}} \right) \quad (3.76)$$

où \mathcal{E}_{ox} est le champ électrique dans l'oxyde, m^* est la masse effective des électrons, ϕ_b est la hauteur de barrière métal/oxyde et \hbar est la constante de Planck réduite. Le champ dans l'oxyde s'obtient à partir des mesures C(V) grâce à la relation :

$$\mathcal{E}_{ox}(V_g) = \frac{1}{\epsilon_{ox}} \int_{V_{fb}}^{V_g} C(V) dV \quad (3.77)$$

Un tracé de $\ln(J_{FN}/\mathcal{E}_{ox}^2)$ en fonction de \mathcal{E}_{ox}^{-1} doit alors donner une droite dont la pente permet de remonter à ϕ_b .

$$\ln \left(\frac{J_{FN}}{\mathcal{E}_{ox}^2} \right) = A - \frac{1}{\mathcal{E}_{ox}} B \phi_b^{3/2} \quad (3.78)$$

Une fois ϕ_b extrait, le travail de sortie du métal s'obtient par :

$$EWF = \phi_b + \chi_{ox} \quad (3.79)$$

χ_{ox} est l'affinité électronique de l'oxyde. Celle du SiO_2 est connue et vaut $0.9 \pm 0.05\text{eV}$ [175].

3.2.7.3 Application aux structures à grille ITO

Les caractéristiques I(V) des structures MOS à grille ITO standard sont reportées sur la figure 3.56 (a). Comme on peut le voir figure 3.56 (b), les caractéristiques correspondant à plusieurs épaisseurs d'oxyde se superposent parfaitement en fonction du champ.

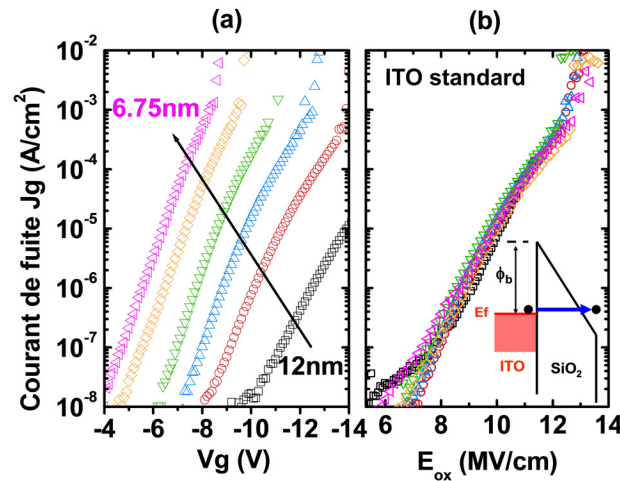


FIGURE 3.56 – Courants de fuite en fonction de la polarisation de grille (a) et en fonction du champ électrique dans l'oxyde (b) mesurés sur des dispositifs MOS à grille ITO standard pour différentes épaisseurs de SiO_2 allant de 12nm à 6.75nm.

Pour extraire la barrière, nous avons préféré ajuster les courbes expérimentales en fixant la valeur de la constante A de l'équation 3.78 plutôt que laisser le programme de régression lui laisser prendre des valeurs improbables (la valeur de A est liée à la valeur de B). D'autre part, nous avons choisi de fixer le paramètre de masse effective des électrons dans le SiO_2 à la valeur référence de $0.5m_0$ [176]. Les résultats sont donnés figure 3.57. L'ajustement n'est pas parfait, cependant il donne un ordre d'idée de la barrière à 0.1eV près ; nous obtenons en outre un travail de sortie effectif de 4.7eV pour l'ITO standard, ce qui est en accord avec la valeur extraite par mesure $C(V)$ sur ce même biseau d'oxyde. Cette modélisation reste toutefois relativement simple ; on pourrait envisager d'aller plus loin pour améliorer les résultats d'ajustement, en considérant une relation de dispersion de type Franz pour la masse effective par exemple [176, 177].

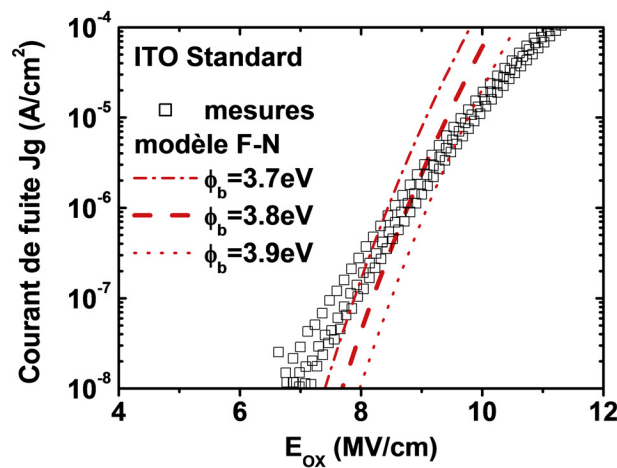


FIGURE 3.57 – Courants de fuite en fonction du champ électrique dans l'oxyde mesurés sur des dispositifs MOS à grille ITO standard pour différentes épaisseurs de SiO_2 (symboles). Courants de fuite théoriques en fonction du champ électrique calculés selon un modèle Fowler-Nordheim pour différentes hauteurs de barrière ITO/ SiO_2 (lignes).

3.2.8 IPE sur capacité MOS

3.2.8.1 Principe général

La spectroscopie de photoémission interne ou IPE en anglais, est une technique d'analyse des photoélectrons émis suite à l'éclairement monochromatique d'un échantillon, comme les techniques XPS ou UPS. Cependant, comme le terme *interne* l'indique, la différence fondamentale par rapport à ces dernières réside dans le fait que les photoélectrons ne sont pas émis dans le vide mais traversent l'échantillon lui-même, comme représenté figure 3.58. Ces photoélectrons sont responsables de l'apparition d'un photocourant I_{ph} superposé au courant d'obscurité I_{obs} pour former le courant total I qui peut être mesuré en appliquant une différence de potentiel aux bornes de l'échantillon. On a alors :

$$I_{ph} = I - I_{obs} \quad (3.80)$$

D'autre part, dans la pratique, on augmente progressivement l'énergie lumineuse incidente tout en mesurant le courant à une polarisation donnée. C'est donc une autre particularité par rapport aux techniques UPS/XPS dans lesquelles l'énergie de la lumière monochromatique incidente est fixée. En IPE, le photocourant apparaît lorsque l'énergie de la lumière incidente est suffisante pour exciter des photoélectrons au-dessus des barrières de potentiel présentes dans l'échantillon, notamment aux interfaces entre les matériaux. L'extraction de hauteurs de barrières consiste à repérer ces seuils d'énergie.

La source lumineuse est généralement une lampe halogène Xénon ou Deutérium, dont le spectre de longueurs d'ondes s'étend de l'infrarouge aux ultraviolets proches. L'énergie maximale de la source est donc plus faible que celle utilisée en XPS ou UPS. Cette gamme d'énergie permet notamment de sonder des hauteurs de barrière entre différentes couches de matériaux : métal/isolant (fig. 3.58 (b)) métal/semiconducteur (fig. 3.58 (c)) ou semiconducteur/semiconducteur (fig. 3.58 (d)). Dans le cas (b) qui nous intéresse, l'extraction de la hauteur de barrière ϕ_b entre le niveau de Fermi du métal (émetteur) et le bas de la bande de conduction de l'oxyde (collecteur), permet de remonter au travail de sortie du métal WF_m , à condition de connaître l'affinité électronique de l'oxyde χ_{ox} , servant de référence :

$$WF_m = \phi_b + \chi_{ox} \quad (3.81)$$

3.2.8.2 Modèle de la photoémission interne

Le processus de photoémission interne peut se diviser en plusieurs étapes indépendantes, représentées figure 3.59 [175] :

- (a) excitation optique,
- (b) transport dans l'émetteur,
- (c) franchissement de la barrière,
- (d) transport dans le collecteur.

(a) Excitation optique

Une excitation optique dans l'émetteur se définit comme la transition énergétique d'un électron d'un état initial rempli à un état final vide. Il peut y avoir conservation du vecteur d'onde \mathbf{k} (transition directe) ou non (transition indirecte). Ces deux types de transition peuvent donner lieu à l'apparition d'un photocourant, à condition que

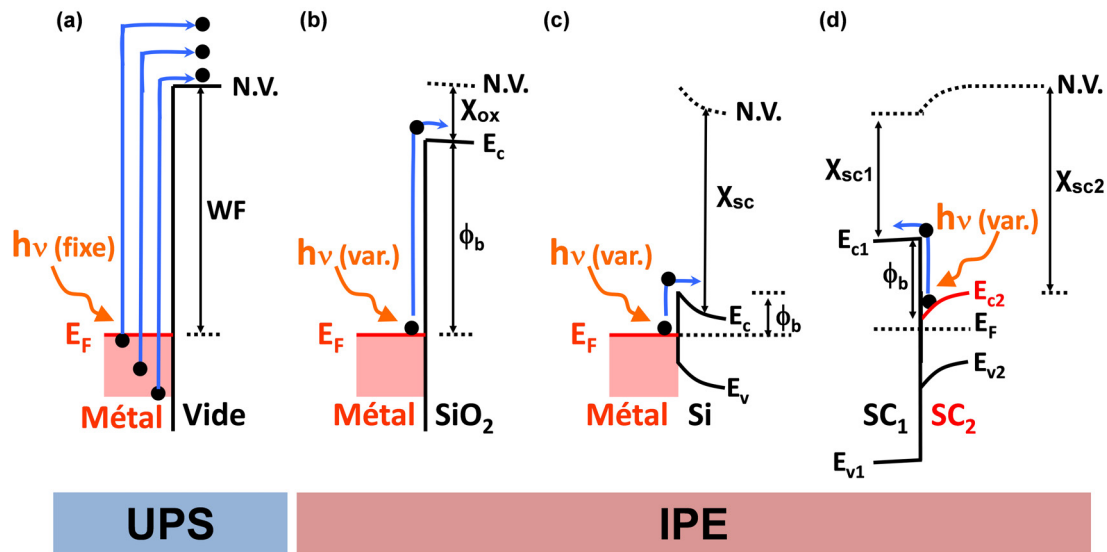


FIGURE 3.58 – Schémas de bandes d'énergie illustrant les mécanismes de photoémission dans le vide (XPS/UPS) et de la photoémission dans un matériau (IPE). (a) et (b) représentent la mesure du travail de sortie d'un métal : Pour l'UPS, l'énergie lumineuse incidente $h\nu$ est fixe ; on repère le seuil de photoémission dans le spectre obtenu pour extraire directement le travail de sortie (WF) du métal. Pour l'IPE, l'énergie lumineuse incidente $h\nu$ varie ; la hauteur de barrière ϕ_b entre le métal et l'oxyde est déterminée par l'énergie lumineuse minimale nécessaire pour mesurer un courant de photoémission. Il faut alors additionner l'affinité électronique de l'oxyde χ_{ox} et la hauteur de barrière extraite pour obtenir le travail de sortie du métal.

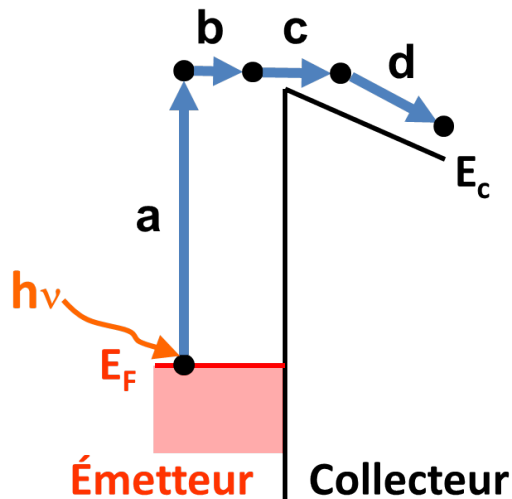


FIGURE 3.59 – Illustration des différentes étapes indépendantes servant à modéliser le processus de photoémission interne. (a) Excitation optique. (b) Transport dans l'émetteur. (c) Franchissement de la barrière. (d) Transport dans le collecteur.

l'énergie de l'état final soit suffisante pour que l'électron puisse passer dans le collecteur. On considère que la distribution énergétique des états excités $N(E, h\nu)$ est une réplique de la densité d'états initiale $N_0(E)$ translatée d'une quantité positive correspondant à l'énergie $h\nu$ du photon incident :

$$N(E, h\nu) = \beta(h\nu)N_0(E - h\nu) \quad (3.82)$$

où β est un facteur inférieur à 1 indépendant de l'énergie initiale de l'électron.

(b) Transport dans l'émetteur

Le profil d'absorption $N(y, h\nu)$ des photons incidents dans l'épaisseur du matériau suit une loi exponentielle décroissante avec la profondeur y . En considérant la surface supérieure éclairée comme origine :

$$N(y, h\nu) = N(y = 0, h\nu) \exp[-\alpha(h\nu)y] \quad (3.83)$$

$\alpha(h\nu)$ est le coefficient d'absorption du matériau. Étant donné que tous les photoélectrons ne sont pas émis proche de la barrière, une grande partie doit traverser une certaine épaisseur du matériau pour arriver à l'interface. Or, pendant leur transport, ces photoélectrons peuvent perdre leur énergie par diffusion du fait des interactions électron-phonon et électron-électron. On considère donc qu'au-delà d'une certaine distance λ_e de la barrière correspondant à leur libre parcours moyen, les photoélectrons ont perdu trop d'énergie et ne contribuent donc pas au photocourant. On fait de plus l'hypothèse que la diffusion ne modifie que le nombre des photoélectrons atteignant la barrière N^* et non leur distribution énergétique.

Deux précautions expérimentales émergent de cet effet :

- Il faut optimiser les épaisseurs de matériaux afin de maximiser la photogénération proche de la barrière.
- Il faut éviter de placer la surface d'un semiconducteur en régime de désertion. Dans ce cas, la région proche de l'interface est vide de porteurs ; la courbure des bandes dans le semiconducteur favorise une photoémission des photoélectrons venant de plus loin ; on peut alors observer un abaissement de la barrière extraite à fort champ électrique. Il est donc préférable de placer la surface d'un semiconducteur en accumulation.

Un autre phénomène peut venir perturber les mesures : il s'agit des transitions optiques bandes à bandes autorisées par la structure cristalline particulière des matériaux émetteurs. En effet lorsque l'énergie de l'onde lumineuse incidente excède la valeur du gap direct E_g pour un semiconducteur, une partie des photons est absorbée par les électrons de la bande de valence qui sont alors émis dans la bande de conduction. Si cette photogénération d'électrons est excessive, cela peut diminuer le libre parcours moyen des photoélectrons et donc également diminuer leur probabilité de participer au photocourant. Cela peut dans certains cas se traduire par une baisse notable de rendement quantique. Par exemple lorsque l'émetteur est le silicium cristallin, on note deux déformations de spectre IPE pour les énergies $E_1 \sim 3.4\text{eV}$ et $E_2 \sim 4.4\text{eV}$ [175]. Ce phénomène peut donc poser un problème lorsque la barrière à caractériser est de l'ordre de grandeur de ces transitions optiques.

(c) Franchissement de la barrière

La condition de passage d'un photoélectron au-dessus d'une barrière classique est que son énergie totale E , autrement dit la somme de son énergie potentielle et de son

énergie cinétique, doit être supérieure à la hauteur de barrière. Cette condition est simplifiée dans la théorie de Fowler [178] dans laquelle l'énergie totale des électrons correspond à leur énergie cinétique. Les électrons de l'émetteur sont considérés immobiles ($E = 0$) au bas de la bande de conduction dans le cas d'un métal, situé à une énergie $-E_0$ par rapport au niveau de Fermi. Ces électrons doivent donc acquérir une quantité d'énergie cinétique minimale $E_0 + \hbar\nu > E_0 + \phi_b$ afin de franchir la barrière, comme représenté figure 3.60 (a). Cela se traduit par une condition sur la valeur minimale de la composante normale p_n du moment cinétique de l'électron :

$$\frac{p_n^2}{2m^*} > q\phi_b + E_0 \quad (3.84)$$

Tous les photoélectrons de moment cinétique $p = \hbar k = \sqrt{2m^*(E_0 + \hbar\nu)}$ compris dans le cône représenté figure 3.60 (b) passent la barrière de potentiel.

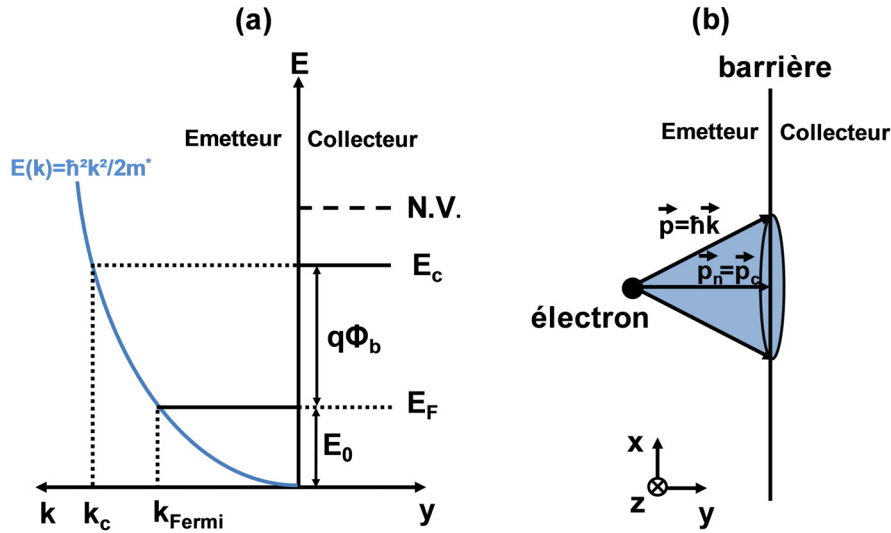


FIGURE 3.60 – Illustration du modèle de Fowler pour le franchissement d'une barrière d'énergie $q\phi_b$ [175]. (a) Diagramme $E(k)$ juxtaposé à un diagramme $E(y)$ montrant la valeur minimale du vecteur d'onde k que doit posséder un électron pour franchir la barrière. (b) Schéma illustrant, par un cône, l'ensemble des moments cinétiques de l'espace pour lesquels l'électron franchit la barrière.

La probabilité $P(E)$ qu'un photoélectron remplisse cette condition est donnée par 3.85, sous certaines hypothèses simplificatrices [178–180] :

$$P(E) \begin{cases} \propto E - q\phi_b & \text{si } E > q\phi_b \\ = 0 & \text{si } E \leq q\phi_b \end{cases} \quad (3.85)$$

Ces expressions sont valables :

- en considérant un gaz 3D d'électrons libres (métal),
- à 0K,
- en considérant une description classique de barrière de potentiel,
- en négligeant la condition de conservation du moment cinétique : cela revient à considérer dans ce modèle que l'émetteur et le collecteur ont même masse effective [180],
- en considérant une distribution isotrope du moment cinétique dans l'espace,
- pour des énergies E proches de $q\phi_b$ et $q\phi_b \ll E_0 \sim 10\text{eV}$ [172].

Malgré ces nombreuses approximations, ce modèle reste satisfaisant dans la pratique pour l'extraction de hauteurs de barrière, notamment dans le cas d'émetteurs autre que des métaux à température ambiante [175].

La quantité de photoélectrons N_{ph} qui passent la barrière est donc proportionnelle à :

$$N_{ph} \propto \int_0^{h\nu} P(E)N^*(E)dE \quad (3.86)$$

$$\propto \int_{q\phi_b}^{h\nu} P(E)N_0(E - h\nu)dE \quad (3.87)$$

Selon la nature de l'émetteur, on peut assimiler la densité d'états $N_0(E)$ à un Dirac : $N_0(E) \propto \delta(E)$, un créneau : $N_0(E) \propto U(E)$, une rampe : $N_0(E) \propto E$, ou une fonction puissance : $N_0(E) \propto E^n$. On obtient alors une loi de dépendance de N_{ph} qui dépend de la forme de la densité d'états $N_0(E)$ considérée. Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant [175] :

Origine des électrons	$N_0(E) \propto \dots$	$N_{ph}(E, \phi_b) \propto \dots$
bande étroite	$\delta(E)$	$E - q\phi_b$
métal	$U(E)$	$(E - q\phi_b)^2$
bande de valence d'un semiconducteur	E	$(E - q\phi_b)^3$
...	E^n	$(E - q\phi_b)^{n+2}$

TABLE 3.8 – Dépendance théorique attendue pour la quantité de photoélectrons traversant la barrière ϕ_b (N_{ph}) pour différents modèles de densité d'états initiale dans l'émetteur (N_0).

Du fait de la description classique du transport au-dessus de la barrière, il faut aussi tenir compte de l'effet du champ électrique \mathcal{E} à l'interface. Lorsque les charges dans le volume de l'oxyde sont négligeables, le champ électrique dans l'oxyde²⁰ \mathcal{E}_{ox} est donné par la relation 3.88, où C est la capacité de grille mesurée pour différentes valeurs de V_g .

$$\mathcal{E}_{ox} = \frac{1}{\epsilon_{ox}} \int_{V_{fb}}^{V_g} C(V)dV \quad (3.88)$$

La présence d'un tel champ abaisse la barrière d'une quantité $\Delta\phi$ dont l'expression est donnée par 3.39 (voir 3.2.5.1), où ϵ_s doit être remplacée par une permittivité diélectrique effective ϵ_i qui est un paramètre phénoménologique prenant en compte les effets de polarisation d'interface [175] à haute fréquence. ϵ_i est notamment reliée à l'indice optique n par $\epsilon_i = n^2$ et s'obtient par régression linéaire, à partir de la pente B de la droite $\phi(\sqrt{\mathcal{E}})$ en appliquant la formule :

$$\epsilon_i = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 B^2} \quad (3.89)$$

Cette constante n'est donc pas strictement égale à la valeur de la permittivité diélectrique du collecteur que l'on notera ϵ_D dans la suite.

20. En fait, cette formule donne le champ à l'interface Si/SiO_2 . Cependant, elle peut être aussi utilisée dans le cas d'une injection depuis une grille métallique, même en présence de charges à l'interface Si/SiO_2 ; sans correction, on a vérifié que l'erreur commise sur l'extraction de hauteur de barrière était assez faible : on sous estime la barrière de $\sim 0.06\text{eV}$ dans le cas d'une densité de charges positives à l'interface $Q_f = 5 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ et une épaisseur de SiO_2 de 10nm. Pour des densités de charges plus importantes, il est nécessaire de corriger le champ en conséquence, par l'addition de la quantité Q_f/ϵ_{ox} .

(d) Transport dans le collecteur

Dû à l'effet Schottky, le maximum de la barrière représentée dans le schéma de la figure 3.26 est décalé de l'interface d'une distance x_m qui dépend notamment du champ électrique :

$$x_m(\mathcal{E}) = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon_i\epsilon_0\mathcal{E}}} \quad (3.90)$$

Les photoélectrons ont donc une longueur supplémentaire à parcourir pour franchir la barrière. Lorsque le champ n'est pas suffisant, x_m peut excéder le libre parcours moyen des photoélectrons dans cette région, dans ce cas la photoémission n'est pas observée.

D'autre part, la présence de pièges dans le collecteur peut déformer les courbes IPE, notamment lorsque la section efficace de capture des pièges est significativement dépendante du champ électrique [175]. On peut aussi voir apparaître un courant de photoconductivité, lorsque ces pièges localisés à une énergie E_T de la bande de conduction de l'oxyde induisent une génération optique de porteurs ($h\nu > E_T$) [175]. Ce courant n'a pas de rapport avec une photoémission et peut conduire à une mauvaise détermination de la hauteur de barrière. Cependant, on peut s'attendre à ce que E_T dans le cas de SiO_2 soit inférieur aux hauteurs de barrières que l'on souhaite mesurer [175].

Charges et dipôles

De façon générale, le libre parcours moyen des photoélectrons est affecté par les interactions coulombiennes dues à la présence de charges. Une charge nette positive a un effet bénéfique car attracteur, tandis qu'une charge négative a plutôt tendance à rétrodiffuser les photoélectrons. Cela se traduit respectivement par une augmentation ou une diminution du photocourant. Par ailleurs, lorsque ces charges sont localisées à l'interface du côté collecteur et sont compensées électriquement par des charges opposées du côté émetteur, on est alors en présence d'un dipôle. La présence d'un dipôle modifie la valeur de barrière que l'on attendrait si l'on appliquait la règle usuelle de l'affinité électronique [13].

Par contre, la présence de charges en quantité modérée dans le collecteur n'empêche pas d'obtenir l'information souhaitée. En fait, un plan de charges positives dans le collecteur, à une distance x_c de l'interface, provoque l'apparition d'un puit de potentiel qui a pour effet de faire apparaître deux barrières distinctes : ϕ_1 et ϕ_2 , avec $\phi_1 < \phi_2$. Ces barrières sont également dépendantes du champ, comme l'illustre la figure 3.61. La théorie prévoit que l'extrapolation à champ nul de la plus grande barrière, c'est-à-dire ϕ_2 dans notre exemple, permet de remonter à la barrière ϕ_0 que l'on aurait en l'absence de charges. La seule différence par rapport au cas sans charges est la modification de la pente de la droite, ce qui se traduit par l'obtention d'une constante diélectrique effective ϵ_{eff} différente de ϵ_i . Il est d'ailleurs possible d'obtenir des constantes diélectriques effectives inférieures à 1 [175]. Par exemple pour le cas limite $x_c = 0$ l'expression de ϵ_{eff} vaut ²¹ :

$$\epsilon_{eff} = \frac{\epsilon_i}{1 + 2\epsilon_i/\epsilon_D} \quad (3.91)$$

Ceci n'est valable, en pratique, que pour une densité surfacique de charges relativement faible. En fait, lorsque la concentration surfacique de charges est de l'ordre de $\sim 10^{13}\text{cm}^{-2}$, la hauteur de barrière à champ nul est fortement modifiée [181]; l'effet sur

²¹. Ce résultat n'est valable que dans le cas d'une émission depuis un semiconducteur. En effet, dans le cas d'un émetteur purement métallique, la charge en $x_c = 0$ est écrantée par les électrons du métal.

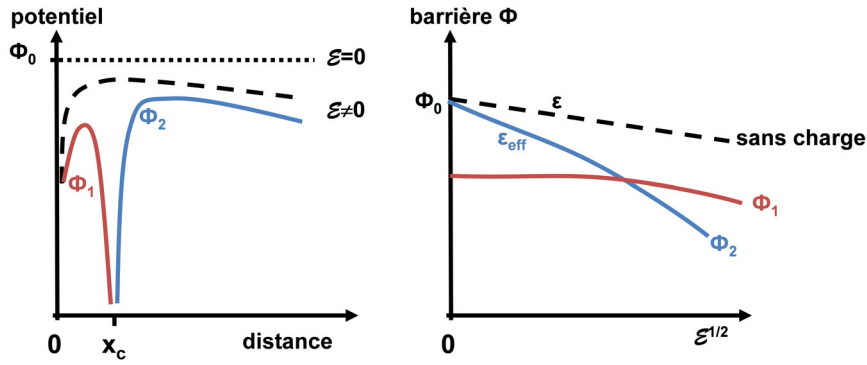
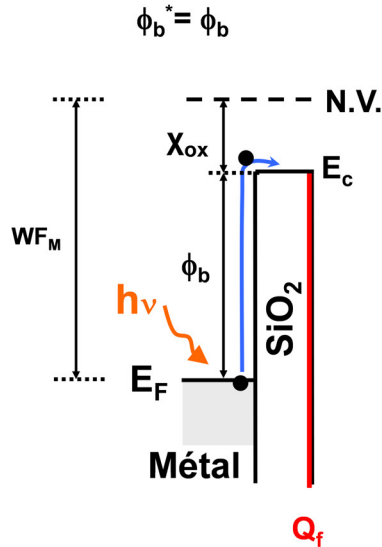


FIGURE 3.61 – Illustration de l'effet d'une charge positive présente dans le collecteur à une distance x_c de l'interface (à gauche) sur une barrière de potentiel Φ_0 en présence d'un champ électrique ε et (à droite) sur les extractions de hauteur de barrière en fonction de la racine carrée du champ [175].

la barrière est alors similaire à celui d'un dipôle. De plus, pour exploiter cet avantage, rappelons qu'il est nécessaire de calculer le champ électrique proche de la barrière de potentiel. Pour ce faire, il faut que les charges soient exclusivement présentes aux interfaces et non réparties dans le volume de l'oxyde.

La figure 3.62 résume les différents cas que nous venons de voir. Le schéma (a) montre que la barrière à champ nul dans l'oxyde est la même lorsque des charges sont présentes aux interfaces. *A contrario*, la présence d'un dipôle modifie la barrière vue par les électrons (voir figure 3.62 (b)) : la valeur de travail de sortie effectif (EWF) extraite est donc différente de la valeur volumique du matériau. Pour identifier la présence d'un dipôle il faut comparer des empilements dont l'interface est susceptible d'être différente, comme pour la technique C(V) (voir 3.2.6.6).

(a) Charges dans l'oxyde



(b) Dipôle

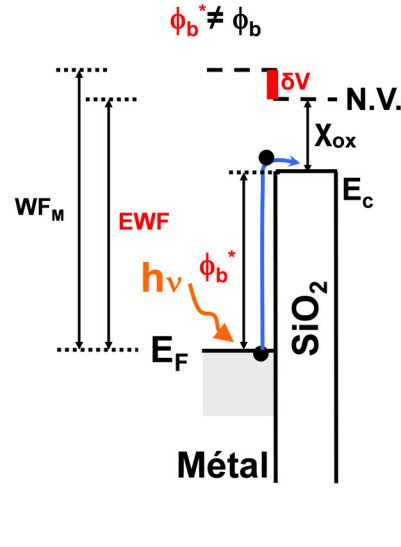


FIGURE 3.62 – Illustration de l'effet de la présence de charges dans le collecteur (Q_f) (a) et de la présence d'un dipôle à l'interface métal/collecteur (b) sur la hauteur de barrière effective extraite ϕ_b^* à champ nul dans le collecteur (SiO₂). Le travail de sortie effectif correspondant (EWF) ainsi que le travail de sortie volumique du métal (WF_M) sont également représentés.

3.2.8.3 Mise en œuvre expérimentale et application à l'ITO

Les dispositifs MOS à grille ITO tels que ceux dont nous disposons sur les biseaux de SiO_2 se prêtent très bien à cette technique. Dans cette section nous nous attacherons à lever un certain nombre d'interrogations qui pourraient subsister, notamment :

- La modélisation de l'ITO par un métal est-elle satisfaisante ? Notamment, la présence d'une large bande interdite est-elle préjudiciable ?
- La forte transparence de l'ITO peut-elle poser problème dans cette technique qui nécessite d'absorber des photons dans le matériau ?
- Quelles barrières est-on capable de caractériser par cette technique ?

Afin de valider le protocole d'extraction sur nos dispositifs, nous chercherons à extraire à la fois la hauteur de barrière du côté du substrat, qui est connue, et du côté grille (ITO standard). Pour cela il faut se placer respectivement à polarisation de grille positive et négative par rapport au substrat, lui-même à la masse. Enfin nous comparerons la valeur obtenue pour le travail de sortie effectif de l'ITO standard avec celle des autres techniques, comme la technique $C(V)$ utilisant le biseau d'oxyde.

Le banc de mesure IPE, schématisé figure 3.63 n'est autre qu'un banc de mesure $I(V)$ de type Cascade auquel on a rajouté une source lumineuse, un monochromateur et une fibre optique permettant d'éclairer le dispositif testé.

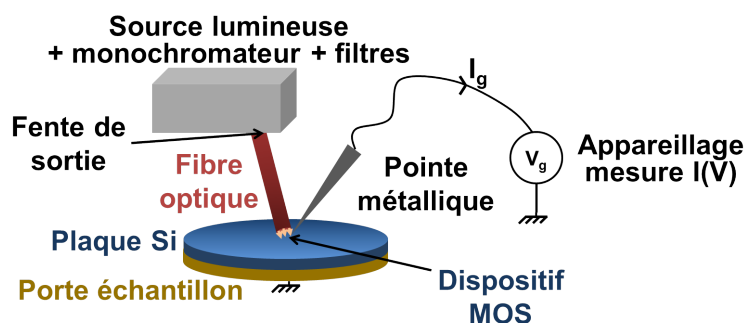


FIGURE 3.63 – Schéma simplifié représentant un montage expérimental de photoémission interne.

Le placement de la fibre optique doit être optimisé afin de récupérer le maximum de puissance lumineuse sur la surface de la capacité MOS. Il est donc en général avantageux de choisir des surfaces assez grandes, supérieures à 0.32mm^2 . Par ailleurs, on analysera les capacités dont les fuites de courant tunnel sous obscurité sont les moins importantes pour ces ordres de grandeur de surface, autrement dit, celles dont l'épaisseur d'oxyde est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Cette technique étant une mesure relative de courant, il n'est pas nécessaire d'avoir toujours strictement le même éclairage entre deux mesures. Il est néanmoins nécessaire pour l'obtention du rendement quantique de réaliser régulièrement des spectres de puissance en sortie de fibre optique afin de corriger les effets de vieillissement de la lampe Xénon (Xe) utilisée²². A titre d'exemple, deux de ces spectres étalons mesurés en sortie de fibre à un an d'intervalle sont donnés figure 3.64. Concernant le monochromateur, nous avons remarqué que le changement de réseau en cours d'expérience pouvait induire un saut de courant. Nous utilisons donc un seul type de réseau pour l'ensemble de la gamme des longueurs d'ondes disponibles : 200 – 1100nm. L'ouverture

22. La durée de vie d'une lampe Xenon est de l'ordre de 2000h.

de la fente d'entrée et de sortie du monochromateur est fixée à 2.24 par défaut, correspondant à l'ouverture maximale, pour toutes les mesures. Par ailleurs, pour couper les raies d'ordre supérieur, on utilisera un filtre rouge (passe-haut) dès que la longueur d'onde est supérieure à 400nm.

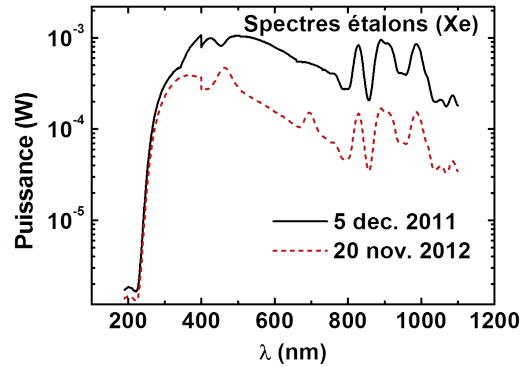


FIGURE 3.64 – Spectres d'étalonnages en sortie de fibre optique d'une lampe Xénon utilisée en IPE, obtenus à une année d'intervalle.

On obtient le photocourant I_{ph} pour chaque longueur d'onde mesurée à une polarisation V_g fixée en soustrayant le courant de fuite d'obscurité I_{obs} au courant mesuré I :

$$I_{ph} = I - I_{obs} \quad (3.92)$$

Remarque Dans la pratique, le courant de fuite d'obscurité est rarement constant pendant la durée de l'expérience. Par exemple, il est fréquent de constater que celui-ci décroît au cours du temps. Ce phénomène peut être expliqué par la présence de pièges dans la structure, provoquant des charges et décharges de grande constante de temps. L'utilisation du courant d'obscurité mesuré en début d'expérience conduirait donc à une altération du photocourant, surtout lorsque celui-ci est très faible et proche du bruit de fond de la mesure qui est en général de l'ordre de ± 50 fA. Il faut donc attendre que le courant d'obscurité se stabilise avant la mesure sous lumière, ou à défaut soustraire la valeur du courant mesuré sous illumination à une énergie largement inférieure à la barrière estimée.

Les figures 3.65 (a) et (b) sont des exemples de spectres de photocourants IPE obtenus respectivement à polarisation négative ($0V > V_g > -4V$, pas de $-0.5V$) et positive ($0V < V_g < 4V$, pas de $-0.5V$) sur des structures MOS à grille ITO standard. On constate l'apparition d'un pic caractéristique de photoémission au-dessus de la barrière constituée par la couche de SiO_2 . Ce pic se décale vers les grandes longueurs d'ondes à mesure que la polarisation augmente, ce qui témoigne de l'effet Schottky. Ce pic s'inverse pour une tension comprise entre 0 et $-0.5V$ qui correspond à la tension de bandes plates extraite des courbes $C(V)$ du même dispositif ($V_{fb} \sim -0.45V$ visible fig. 3.37 et 3.50). C'est bien le comportement prédit par la théorie : lorsque les charges fixes dans l'oxyde sont en quantité négligeable, le courant de photoémission s'annule pour une tension de grille sensiblement égale à V_{fb} . De part et d'autre de cette tension, le champ électrique dans l'oxyde change de signe : on mesure donc un courant de photoélectrons venant de la grille à $V_g < 0$ et venant du substrat à $V_g > 0$. Il s'agit bien d'électrons et non de trous car les barrières à franchir pour les trous sont trop importantes par rapport

à celle des électrons, comme l'indique le schéma 3.66. On peut en conclure que l'ITO standard d'épaisseur 80nm se prête bien aux mesures IPE : sa forte transparence n'empêche pas la génération d'un nombre suffisant de photoélectrons et permet en même temps une photogénération dans le substrat en éclairant par le dessus.

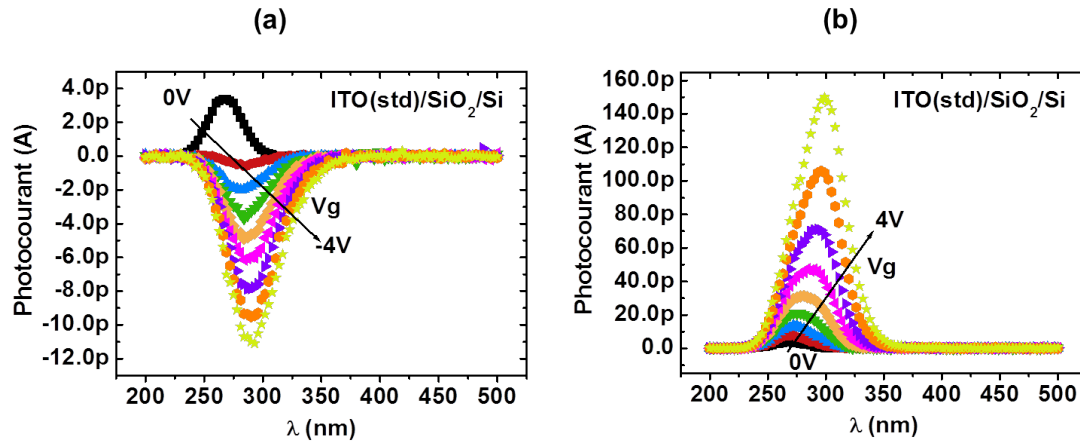


FIGURE 3.65 – Photocourant mesuré en fonction de l'énergie des photons incidents pour des polarisations de grille négatives (a) et positives (b) sur une structure MOS à grille ITO standard. Le substrat silicium est dopé p à $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Le dispositif est éclairé par le dessus par une fibre optique formant un angle d'environ 45° avec la surface.

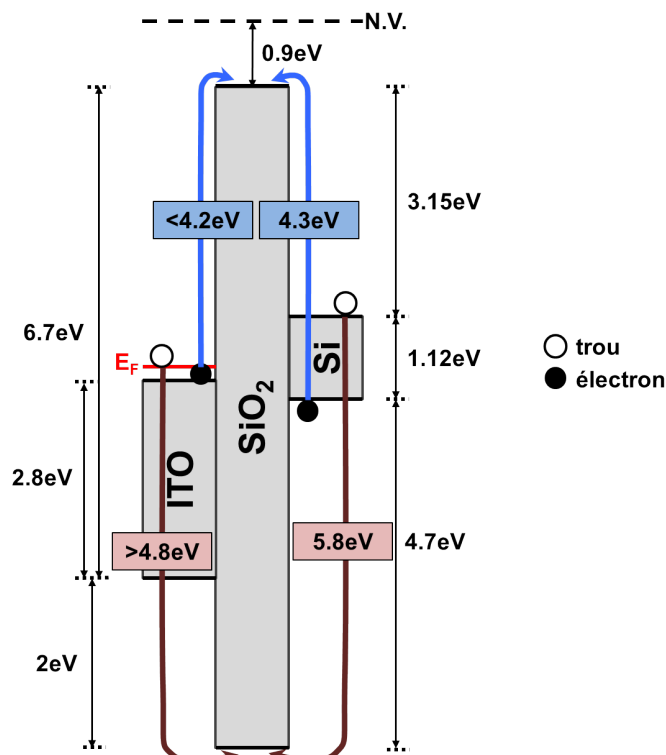


FIGURE 3.66 – Diagramme de bandes d'énergies d'une structure ITO/SiO₂/(p)c-Si à l'équilibre montrant les différentes barrières qu'il est possible d'extraire par IPE. L'échelle d'énergie verticale est respectée.

Le rendement quantique s'obtient par la formule :

$$Y(h\nu) = \frac{I_{ph} \times h\nu}{P_{inc}(h\nu)} \quad (3.93)$$

Ce qui revient à considérer l'absorption dans l'émetteur comme constante. Ce n'est pas forcément le cas lorsque l'énergie des photons est de l'ordre de grandeur du gap optique des matériaux ou lorsque la longueur d'onde des photons est de l'ordre de grandeur des épaisseurs des matériaux et que des interférences se produisent [175].

Sur la figure 3.67, le tracé de $Y(h\nu)^{1/n}$ montre une partie linéaire dans une certaine gamme d'énergie. La valeur de n dépend de la nature de l'émetteur : 2 pour un métal (fig. 3.67) (a) et 3 pour un semiconducteur (fig. 3.67) (b). On extrapole ensuite cette partie linéaire à $Y = 0$ pour obtenir le seuil d'énergie correspondant à la barrière effective ϕ_b valable pour un certain champ électrique \mathcal{E}_{ox} correspondant à la valeur de V_g choisie.

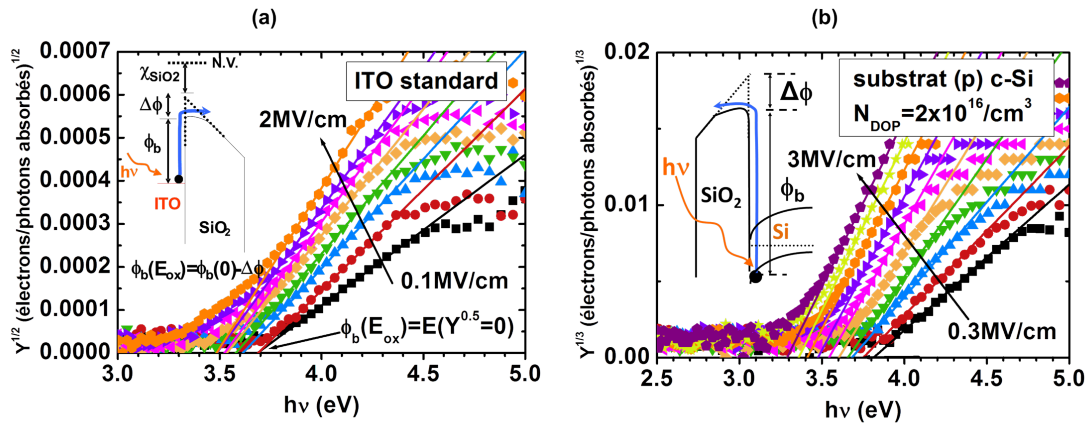


FIGURE 3.67 – Rendements quantiques (a) à la puissance 1/2 (photoémission depuis la grille ITO) et (b) à la puissance 1/3 (injection depuis le substrat silicium) en fonction de l'énergie des photons incidents pour différentes valeurs de champ électrique dans l'oxyde (symboles). Les barrières d'énergie correspondantes sont repérables par extrapolation de la partie linéaire de ces courbes avec l'axe des abscisses (lignes).

On effectue alors les mêmes extractions pour chaque valeur de V_g , de sorte de pouvoir tracer ces points dans le diagramme $\phi_b(\sqrt{\mathcal{E}})$ de la figure 3.68. Le champ électrique s'obtient à partir d'une mesure C(V) réalisée au préalable sur le même dispositif en utilisant l'équation 3.88. L'utilisation de cette formule est possible pour décrire le champ proche de la barrière car nous avons montré en 3.2.6.8 qu'il n'existait pas de charges en volume dans l'oxyde.

On remarque que les deux courbes n'ont pas la même pente. En fait, comme on l'a vu en 3.2.8.2, celle-ci est reliée à la constante diélectrique effective qui peut varier selon la nature chimique de l'interface. Les deux valeurs de hauteur de barrière $\phi_b(\mathcal{E} = 0)$ ainsi que les deux valeurs de permittivité effective obtenues sont indiquées dans le tableau ci-dessous²³ :

La valeur référence obtenue dans [175] pour un collecteur en SiO₂ est $\epsilon_{eff} = 2.1$. Dans notre cas, la faible valeur de $\epsilon_{eff} = 0.6$ peut s'expliquer par la présence de charges piégées dans les Dit à l'interface Si/SiO₂. On peut aussi remarquer que dans le cas d'une grille ITO la valeur obtenue est légèrement plus élevée ($\epsilon_{eff} = 3.3$) et se rapproche de la valeur littérature de $\epsilon_{SiO_2} \sim 3.9$ cependant il est difficile de l'interpréter sans étude physico-chimique de cette interface.

23. On utilise $\chi_{SiO_2} = 0.9$.

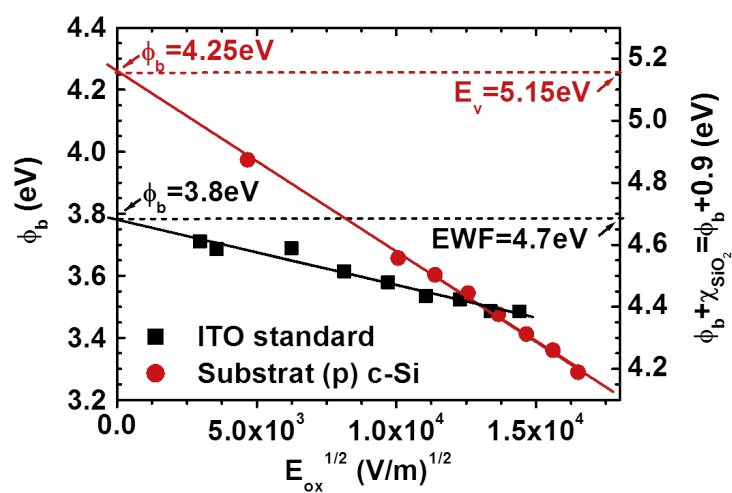


FIGURE 3.68 – Hauteurs de barrière ITO/SiO₂ (carrés) et Si/SiO₂ (ronds) extraites en fonction de la racine carrée du champ électrique dans l'oxyde. L'extrapolation de la barrière à champ nul est indiquée. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde sur l'axe de gauche et par rapport au niveau du vide sur l'axe de droite.

Emetteur	ϕ_b (eV) (ref. SiO ₂)	$\phi_b + \chi_{\text{SiO}_2}$ (eV) (ref. vide)	ϵ_{eff}
ITO standard (E_F)	3.8	4.7	3.3
(p)c-Si (E_V)	4.25	5.15	0.6

TABLE 3.9 – Paramètres issus des extractions IPE : hauteurs de barrières à champ nul et constantes diélectriques effectives d'interface.

Concernant les hauteurs de barrière, la valeur extraite pour l'interface Si/SiO₂ est de 4.25eV et correspond d'après la littérature avec la différence de potentiel existant entre le bas de la bande de conduction du SiO₂ et le haut de la bande de valence du silicium qui est d'environ 4.3eV [182]. On peut donc affirmer qu'il n'y a pas de dipôle à cette interface. Par ailleurs, la valeur de 3.8eV pour l'ITO standard correspond bien avec la différence de potentiel que l'on pourrait attendre entre le niveau de Fermi dans l'ITO et le bas de la bande de conduction du SiO₂. Son travail de sortie effectif est donc ici estimé à 4.7eV, ce qui est sensiblement la même valeur que celle extraite par technique C(V) sur biseau. La validation croisée que l'on vient d'obtenir entre les deux techniques C(V) sur biseau et IPE permet de dresser ces quelques conclusions :

- Les approximations du modèle classique de photoémission interne (3.2.8.2), notamment celles consistant à considérer l'ITO comme un métal, sont satisfaisantes.
- La densité d'électrons dans la bande de conduction est suffisante pour faire apparaître un courant de photoémission.
- Les résultats IPE confirment qu'il n'y a pas de charges dans les premiers nanomètres de l'oxyde, qui n'ont pas pu être analysés avec la technique du biseau (voir 3.2.6.8), mais ne fournissent pas d'informations supplémentaires concernant un dipôle éventuel à l'interface ITO/SiO₂.

Conclusion du chapitre

L'objectif initial de ce chapitre était l'évaluation de différentes techniques de caractérisation de travail de sortie afin de déterminer lesquelles sont les plus adaptées à l'étude de l'ITO.

Les caractéristiques principales des différentes techniques évaluées sur les structures de test dites *témoins*, *diodes* et *capacités* MOS sont résumées dans le tableau 3.10.

De cette évaluation, il ressort qu'il est nécessaire de distinguer de manière générale le rôle que jouent les interfaces par rapport au volume du matériau sur la valeur du travail de sortie extrait. En effet, on a montré que ces différentes techniques de caractérisation pouvaient donner des valeurs différentes pour le travail de sortie effectif d'un même dépôt d'ITO standard ²⁴. Ces différences ont été expliquées par la sensibilité des techniques soit aux interfaces supérieures soit aux interfaces inférieures de la couche d'ITO. Nous pouvons aussi suspecter la présence de dipôles à ces interfaces, ou de pièges et charges en quantité suffisante pour décaler la valeur du travail de sortie extraite, qui revêt alors une valeur effective.

Les techniques UPS ($EWf = 3.9\text{eV}$) et KFM ($EWf = 5.25\text{eV}$) sondent la surface des échantillons et sont donc sensibles aux prétraitements des surfaces ainsi qu'aux contaminations extérieures.

Les techniques C(V) et I(V) sont quant à elles sensibles à l'interface inférieure. Pour les structures de type diode que nous avons testées, cette interface peut être dégradée : il faudrait envisager une caractérisation physico-chimique de l'interface ITO/c-Si afin d'identifier clairement la présence d'un oxyde interfacial, qui pourrait expliquer les différences de travaux de sortie effectifs obtenus : $EWf = 4.2\text{eV}$ pour la technique C(V) et $EWf = 4.7/4.8\text{eV}$ pour la technique I(V). On peut également penser qu'une amélioration des procédés de réalisation rendraient ces structures de test plus adaptées aux

²⁴. A ce stade, il est important de rappeler que la caractérisation physico-chimique de la composition de l'ITO n'a pu être effectuée que sur des échantillons témoins ITO/SiO₂ et n'a donc pas pu être comparée avec celle d'échantillons ITO/c-Si. On pourrait envisager de telles mesures afin de vérifier que les propriétés structurales de l'ITO ne sont pas significativement différentes sur c-Si et sur SiO₂.

	Interface sondée	Avantages	Inconvénients	EFW (eV)
C(V) (MOS) + biseau	inférieure	extraction indépendante des charges dans l'oxyde et des pièges d'interface	fabrication des échantillons	4.7
IPE (MOS)	inférieure	permet de s'affranchir des charges aux interfaces	montage expérimental complexe, nécessite des structures MOS à faible courant de fuite (sensible au bruit), nécessite de réaliser une mesure C(V)	4.7
I(V)(MOS)	inférieure	relativement rapide	masse effective inconnue, nécessite des oxydes épais non poreux et contenant peu de pièges	4.7
C(V) (diode)	inférieure	relativement rapide	extraction dépendante de la qualité de l'interface ITO/silicium (Dit, oxyde interfacial)	4.2
I(V)(diode)	inférieure	mesure à température ambiante rapide	sensible à la qualité des interfaces (oxyde interfacial, Dit, résistance série), mesures en température délicates	4.7 - 4.8
XPS/UPS (témoin)	supérieure	donne aussi E_V	préparation de surface, mesure sous-vide	3.9
KFM (témoin)	supérieure	cartographie de travail de sortie	préparation de surface, sensible à l'humidité	5.25

TABLE 3.10 – Tableau récapitulatif indiquant les avantages et les inconvénients des différentes techniques d'extraction du travail de sortie effectif de l'ITO. La dernière colonne donne la valeur extraite pour un même dépôt d'ITO standard. Les techniques sont classées par ordre décroissant d'intérêt.

mesures. Malgré les réserves que l'on a pu faire sur les résultats obtenus pour ce type de structures, soulignons que la valeur déterminée par $I(V)$ se rapproche toutefois de celle obtenue par des mesures IPE et des mesures $C(V)$ et $I(V)$ sur biseau de SiO_2 . En fait, ces trois derniers couples [techniques-structure de test] semblent les plus intéressants : on obtient la même valeur de $EF = 4.7\text{eV}$. De même, les avantages théoriques des techniques $I(V)$, $C(V)$ et IPE appliquées aux capacités MOS nous invitent à penser que ce sont de bonnes méthodes pour révéler le véritable travail de sortie de l'ITO déposé sur les dispositifs électroniques. Cependant, pour le confirmer, il faudrait vérifier qu'il n'existe pas de dipôle significatif à l'interface ITO/ SiO_2 . En effet, la littérature peut faire état de la présence de dipôles aux interfaces métal/oxyde pouvant être responsables d'un décalage du travail de sortie effectif des métaux jusqu'à plusieurs dixièmes d'électronvolt par rapport à leur valeur de référence [175]. Or, comme on l'a déjà expliqué, les techniques $C(V)$ sur biseau et IPE sont sensibles aux dipôles d'interface. Valider l'hypothèse qu'il n'existe pas de dipôle permettrait d'indiquer clairement quelle technique utiliser pour mesurer correctement le travail de sortie de l'ITO indépendamment du substrat sur lequel il est déposé, ce qui aiderait les technologues pour optimiser leurs TCOs.

Dans la suite, nous aimerions aller plus loin dans l'analyse de ces techniques de caractérisation de travail de sortie effectif. D'abord, comme on l'a vu en 3.1, la littérature a montré une corrélation entre le débit d'oxygène et les propriétés structurales de l'ITO mais également ses propriétés optiques et électriques (notamment sa résistivité et son travail de sortie); on aimerait alors vérifier si l'on peut faire les mêmes observations sur nos matériaux en utilisant les techniques $C(V)$ et IPE sur biseau d'oxyde. Aussi, on aimerait vérifier s'il est possible d'évaluer la prépondérance de l'effet des interfaces par rapport à celui du volume. Notamment, on peut se demander si l'on obtiendrait les mêmes variations de travaux de sortie lorsque la grille d'ITO est déposée directement sur SiO_2 ou lorsqu'elle est déposée sur un autre matériau, comme des couches de silicium amorphe hydrogéné. Cette interrogation est notamment motivée par la volonté particulière de caractériser l'empilement ITO/a-Si:H présent dans les HET. Fournir des éléments de réponse à ces questions permettrait d'aider les technologues à savoir si le travail de sortie volumique du matériau est vraiment un paramètre clef à optimiser ou si l'ingénierie des traitements des surfaces a un rôle plus important à jouer pour contrôler l'alignement des bandes, par exemple entre l'ITO et l'a-Si:H.

Variation du travail de sortie de l'ITO : effet de volume ou d'interface ?

4

Résumé du chapitre

Pour identifier les voies d'optimisation des dispositifs électroniques composés de couches d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), comme les cellules HET, on essaiera de fournir dans ce chapitre des éléments de réponse aux questions suivantes :

1. Les variations mesurées de travail de sortie de l'ITO sont-elles dues préférentiellement aux modifications des propriétés de volume ou bien aux modifications des dipôles d'interface ?

Pour cela on étudiera le travail de sortie d'échantillons d'ITO différents obtenus en variant le débit d'oxygène pendant le dépôt PVD (pulvérisation cathodique DC). On comparera les variations des propriétés volumiques des matériaux (transparence, gap optique, concentration de porteurs, mobilité, concentration d'oxygène, cristallinité) aux variations de travail de sortie effectif mesuré par les différentes techniques de caractérisation étudiées dans la section précédente.

2. Le travail de sortie effectif des ITOs issus d'une même recette de dépôt dépend-il du substrat sur lequel ils sont déposés, par exemple SiO_2 ou a-Si:H (Dipôle d'interface, phénomène de Fermi pinning sur silicium, ...) ?

Pour cela on comparera le travail de sortie extrait par technique C(V) (biseau d'oxyde) et IPE d'un même matériau ITO déposé sur différents substrats, notamment : SiO_2 , a-Si:H et c-Si. On discutera notamment la dépendance éventuelle du travail de sortie de l'ITO avec la nature du substrat.

SOMMAIRE

Résumé du chapitre	135
4.1 Influence du débit d'oxygène	137
4.1.1 Définition des variantes expérimentales	137
4.1.2 Propriétés volumiques	137
4.1.3 Caractérisation de la surface des échantillons	139
4.1.4 Caractérisation de l'interface ITO/ SiO_2	140
4.1.5 Caractérisation de l'interface ITO/c-Si	142

4.1.6	<i>Bilan</i>	144
4.2	Influence d'une couche d'a-Si:H	145
4.2.1	<i>Structures de test imaginées</i>	145
4.2.2	<i>Modélisation</i>	146
4.2.3	<i>Mesures $C(V)$</i>	152
4.2.4	<i>Mesures IPE</i>	157
4.2.5	<i>Bilan</i>	163
	Conclusion du chapitre	165

4.1 Influence du débit d'oxygène

4.1.1 Définition des variantes expérimentales

On étudiera trois variantes de films d'ITO de 80nm d'épaisseur obtenus en variant le débit d'oxygène et la puissance pendant le dépôt PVD (pulvérisation cathodique DC). Les conditions de dépôt différenciantes sont reportées dans le tableau 4.1. Les qualificatifs *standard*, *optimisé* et *dégradé* seront utilisés dans la suite pour désigner respectivement :

- la recette standard de dépôt,
- la recette issue d'un travail antérieur d'optimisation de la résistivité et de la transparence des couches,
- la recette standard de dépôt dont le paramètre de puissance est à sa valeur la plus élevée autorisée par l'équipement.

On comparera notamment les variations des propriétés volumiques de ces matériaux (transparence, gap optique, concentration de porteurs, mobilité, concentration d'oxygène, cristallinité) aux variations des travaux sortie effectifs mesurés par les différentes techniques de caractérisation étudiées dans la section précédente.

Matériau	Puissance (kW)	Débit Oxygène	Recuit
ITO standard	faible	faible	200°C - 3min - sous-vide
ITO optimisé	faible	fort	200°C - 3min - sous-vide
ITO dégradé	fort	faible	200°C - 3min - sous-vide

TABLE 4.1 – Noms donnés aux ITOs Leti et leurs conditions de dépôt différenciantes.

4.1.2 Propriétés volumiques

Comme expliqué dans la partie 3.1.2, on s'attend à un changement important des propriétés cristallines des films d'ITO lorsque le débit d'oxygène est modifié. C'est bien ce que l'on constate sur la figure 4.1 qui montre les résultats de mesure XRD réalisées sur des échantillons témoins. En particulier, on remarque que l'augmentation du débit d'oxygène provoque la disparition de la phase cristalline (400) tandis que la phase (222) devient prépondérante. Outre une modification de l'orientation des grains, qui passe donc de (100) à (111), il semblerait que leur taille moyenne diminue, comme l'indiquent les calculs de taille de grains reportés dans l'insert de la figure 4.1. Il est important de noter que la taille de grain obtenue par la technique utilisant la largeur à mi-hauteur (FWHM) sur ce type de courbe n'est pas fiable, ceci pour deux raisons particulières :

- Les mesures en incidence rasante, comme celles-ci, ne sont pas les plus représentatives de l'ensemble des grains contenus dans le volume du film.
- Le pic correspondant au débit le plus fort montre un épaulement qui peut faire penser soit à l'apparition d'une autre phase cristalline soit à une mauvaise séparation des raies K_α et K_β du cuivre lors de l'acquisition de la mesure. Dans ce cas, on s'attend à ce qu'une autre mesure mieux calibrée donne un pic sans épaulement donc moins large mais plus haut.

Toutefois, ces deux dernières remarques ne remettent pas en cause une modification notable des propriétés cristallines des films d'ITO avec le débit d'oxygène.

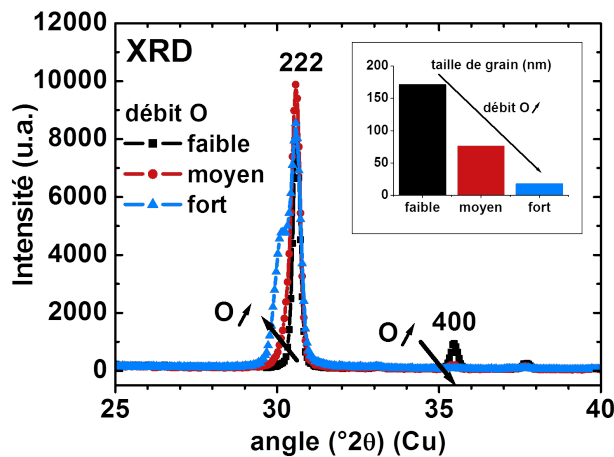


FIGURE 4.1 – Spectres de diffraction des ITOs standard, optimisé et dégradé. Les indices (h,k,l) [13] des plans de diffraction caractéristiques sont donnés en face de chaque pic. (Diffraction de poudre en incidence rasante ($\omega = 1^\circ$), balayage angulaire : $25^\circ < 2\theta < 50^\circ$, source de rayons X : K_α Cu).

Les trois films d'ITO étudiés ont des propriétés électroniques et optiques différentes, résumées dans le tableau 4.2, que l'on associe à ces variations de cristallinité. Les valeurs de gap optique figurant dans le tableau sont issues des extractions de la figure 4.2 (a).

Matériau	N_e (cm ⁻³)	μ_n (cm ² V ⁻¹ s)	$\rho = (qN_e\mu_n)^{-1}$ (μΩ cm)	gap optique (eV)
ITO standard	1.27×10^{21}	15.5	318	4.35
ITO optimisé	5.36×10^{20}	39.4	296	4.15
ITO dégradé	1.53×10^{21}	10.9	375	4.42

TABLE 4.2 – Résultats de mesure par effet Hall et Van der Pauw ainsi que d'extraction de gap optique pour les trois ITOs standard, optimisé et dégradé.

L'ITO optimisé est, comme son nom l'indique, le matériau le plus transparent des trois dans la gamme du visible/proche-infra-rouge (IR) comme on peut le voir sur la figure 4.2 (b) mais il est aussi le plus conducteur avec une résistivité mesurée à 296μΩ cm. Ces bons résultats électriques et optiques s'expliquent par une mobilité mesurée par effet Hall qui est 2.5 fois plus importante que pour l'ITO standard et qui compense largement le fait que la concentration de porteurs est 2.4 fois moins élevée, ce qui permet de diminuer l'absorption optique (voir 3.1.4.1). La diminution de la concentration d'électrons de l'ITO optimisé par rapport à l'ITO standard est cohérente avec l'hypothèse d'une plus grande concentration d'oxygène incorporée dans le film optimisé, ce qui a tendance à diminuer l'efficacité de dopage à Sn mais aussi les lacunes d'oxygène (voir 3.1.3.2).

Ces variations de propriétés électroniques ont des répercussions sur la position du niveau de Fermi, qui, pour un semiconducteur dégénéré comme l'ITO, s'élève plus ou moins dans la bande de conduction à mesure que la concentration de porteurs varie. Les résultats d'extraction de gap optique, bien que peu précises (voir 3.1.4.2), donnent notamment une idée de l'amplitude de variation de ce niveau de Fermi dans la bande (effet Burstein-Moss). Le gap optique entre l'ITO standard et optimisé varie de 0.2eV : on s'attend alors à pouvoir mesurer des variations de travaux de sortie au moins aussi importantes dans la suite des caractérisations, à moins que la présence de dipôles ou charges ne vienne les annihiler.

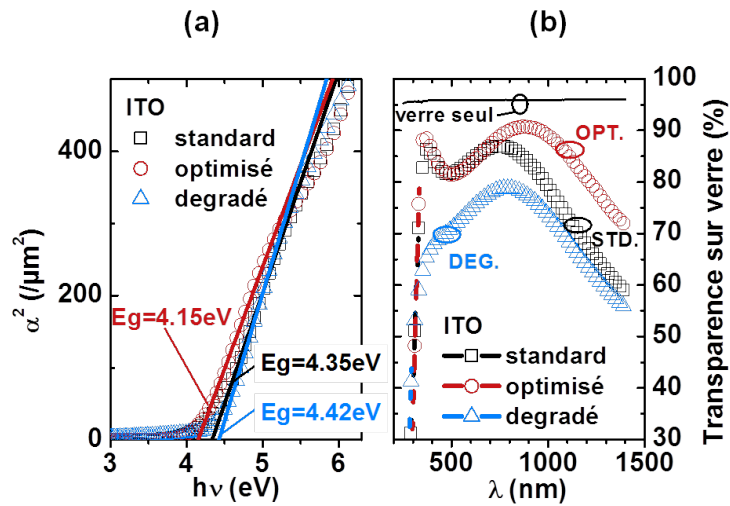


FIGURE 4.2 – Extraction du gap optique E_G des ITOs standard, optimisé et dégradé (a). Transparence optique de ces couches respectives en fonction de la longueur d'onde (b). La transparence optique est simulée avec le simulateur OPAL à partir des indices n et k obtenus par des mesures d'ellipsométrie. (voir 3.1.4.2)

4.1.3 Caractérisation de la surface des échantillons

Comme on l'a vu dans la section précédente, il est possible que la préparation de l'échantillon conduise à une diminution notable du travail de sortie effectif mesuré par UPS. On s'attachera donc surtout à repérer les variations relatives. Les spectres UPS des échantillons standard et optimisés sont donnés figure 4.3. On y remarque un léger dé-

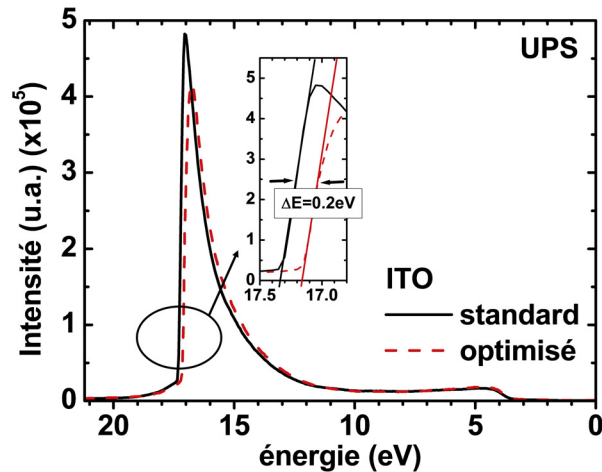


FIGURE 4.3 – Spectres UPS réalisés sur deux échantillons de 10nm d'ITO (standard et optimisé) déposés sur SiO_2 .

calage du pic des électrons secondaires entre les deux échantillons. Le travail de sortie de l'ITO optimisé serait d'après ces mesures 0.2eV supérieur à celui de l'ITO standard (voir tableau 4.3), cependant il faut souligner que la précision n'est que de 0.1eV. Cette différence est malgré tout cohérente étant donné les variations de composition en éléments Oxygène, Indium et Etain déterminées par XPS données dans le tableau 4.4. La

UPS	WF _{UPS} (eV)	Variation (eV)
ITO standard	3.9	0
ITO optimisé	4.1	+0.2

TABLE 4.3 – Travaux de sortie déterminés par UPS de la surface de deux échantillons de 10nm d'ITO (standard et optimisé) déposés sur SiO₂.

diminution de 24% du ratio Sn/In et l'augmentation de 8% du ratio $O/(In + Sn)$ de la couche optimisée par rapport au cas standard pourraient en effet faire penser à un dopage Sn moins important et d'une diminution du nombre de lacunes d'oxygène, ayant pour conséquence une variation du travail de sortie.

Les mesures KFM ne donnent cependant aucune variation significative du potentiel de contact V_{CPD} entre les trois échantillons comme on peut le voir sur la figure 4.4. Ces résultats ne sont que peu surprenants car comme on l'a évoqué en 3.2.3, cette technique n'est pas réalisée sous-vide, contrairement à l'UPS et semble donner des travaux de sortie très élevés, certainement à cause d'un traitement de surface non adapté.

XPS	composition (%)			ratios atomiques	
	O	In	Sn	Sn/In	O/(Sn+In)
ITO standard	53.1	42.3	4.6	0.109	1.13
ITO optimisé	55.1	41.5	3.4	0.082	1.23

TABLE 4.4 – Concentrations atomiques en éléments Oxygène, Indium et Etain de la surface de deux échantillons de 10nm d'ITO (standard et optimisé) déposés sur SiO₂.

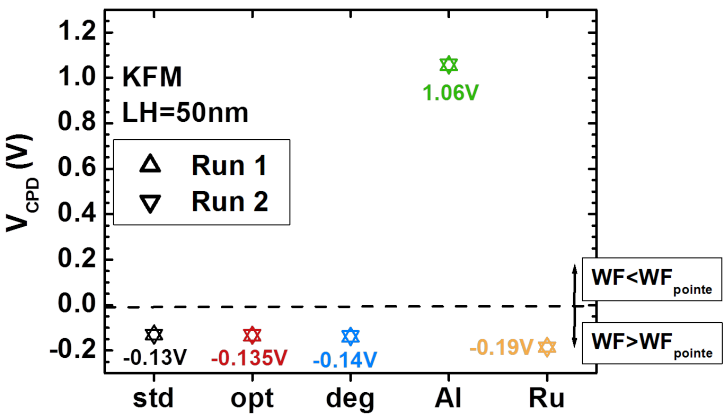


FIGURE 4.4 – Résultats de mesures KFM réalisées en atmosphère N₂ sur des échantillons d'ITO (trois premiers points), Al et Ru préalablement chauffés à 80°C.

4.1.4 Caractérisation de l'interface ITO/SiO₂

Les résultats d'extraction des densités d'états d'interface (Dits) et du travail de sortie effectif par la technique C(V) sur biseau d'oxyde sont représentés sur les figures 4.5 (a) et (b)¹. La figure (a) montre un effet de seuil à $EOT \sim 7\text{nm}$ pour les Dits, qui est

1. Pour les détails techniques d'extraction, se référer à la partie 3.2.6.

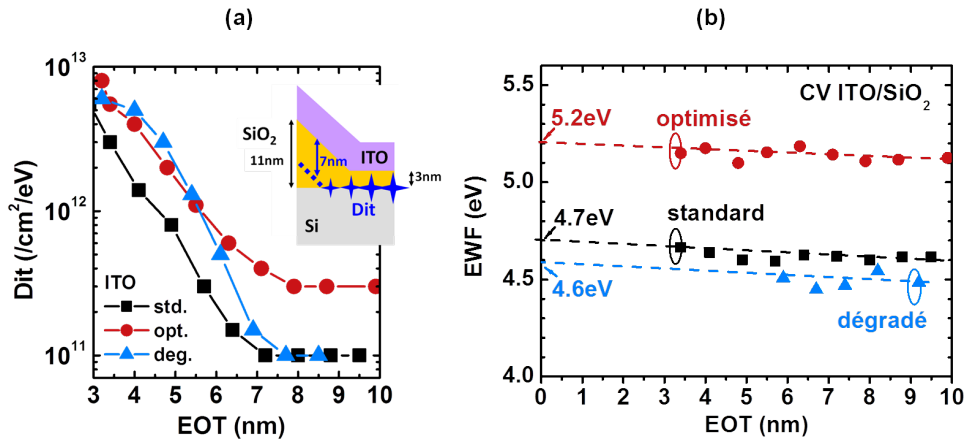


FIGURE 4.5 – (a) Extraction de la densité maximale des pièges d'interface en fonction l'EOT de capacités MOS à grille ITO standard, ITO optimisé et ITO dégradé. (b) Travail de sortie effectif de la grille de ces mêmes structures en fonction de l'EOT. Les valeurs de EWF sont calculées à partir des tensions de bandes plates extraites des mesures C(V) correspondantes ; le niveau de Fermi dans le substrat est estimé à 5.02 eV par rapport au niveau du vide.

présent quels que soient les paramètres procédés. Identifié en 3.2.6.8, ce phénomène est caractéristique de la dégradation de l'interface par les rayons UV du dépôt d'ITO. Par ailleurs, on peut aussi déduire de la quasi-superposition des courbes que l'intensité de la dégradation n'évolue pas significativement avec les conditions de pression d'O₂ ni de puissance. D'autre part, d'après la figure (b), l'écart de EWF entre les films standard et optimisé est de +0.5 eV. On retrouve à ± 0.1 eV près les mêmes valeurs sur les extractions de hauteur de barrière par technique I(V) et IPE synthétisés respectivement sur les figures 4.6 et 4.7 (b).

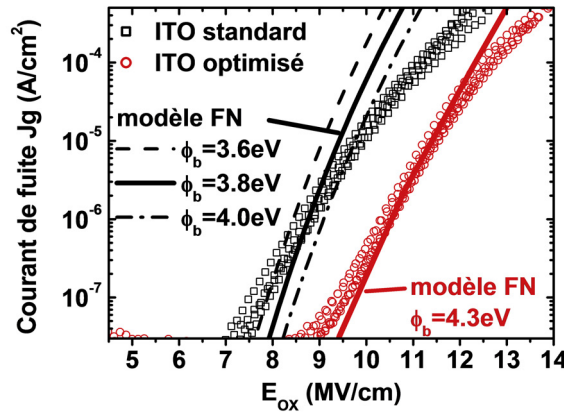


FIGURE 4.6 – Comparaison des courants de fuites mesurés en fonction du champ électrique dans l'oxyde pour deux dispositifs MOS à grille ITO standard et ITO optimisé et pour différentes épaisseurs de SiO₂ (symboles). Courants de fuite théoriques en fonction du champ électrique calculés selon un modèle Fowler-Nordheim pour différentes hauteurs de barrière ITO/SiO₂ (lignes). La masse effective des électrons est de $0.5m_0$.

A noter que l'ITO optimisé se révèle plus délicat à caractériser en IPE que l'ITO standard : le courant photogénéré est environ 25 fois plus faible que pour l'ITO standard, comme on peut le remarquer sur les courbes de rendement quantique de la figure 4.7 (a).

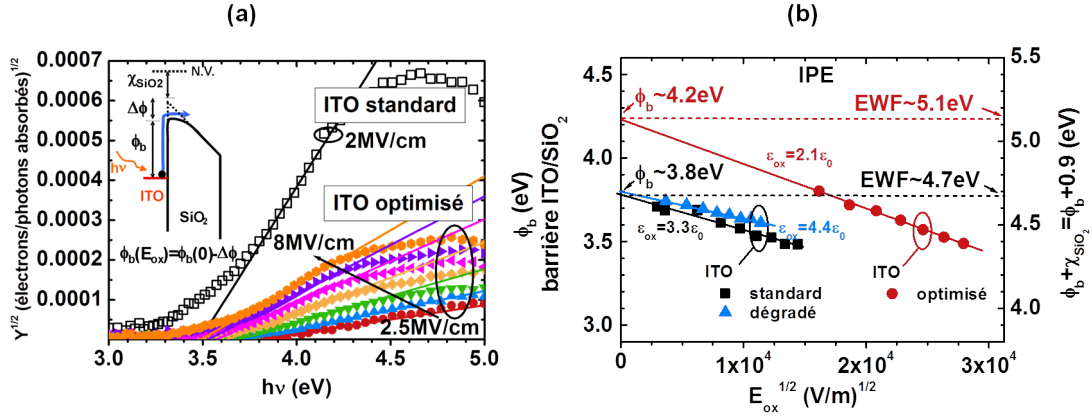


FIGURE 4.7 – (a) Rendements quantiques IPE à la puissance 1/2 obtenus pour des tensions de grille négatives en fonction de l'énergie des photons incidents et pour différentes valeurs de champ électrique dans l'oxyde (symboles). Les barrières d'énergie correspondantes sont repérables par extrapolation de la partie linéaire de ces courbes avec l'axe des abscisses (lignes). (b) Hauteurs de barrière ITO/SiO₂ extraites en fonction de la racine carrée du champ électrique dans l'oxyde. L'extrapolation de la barrière à champ nul est indiquée. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde sur l'axe de gauche et par rapport au niveau du vide sur l'axe de droite.

On serait tenté d'expliquer cette différence en invoquant le fait que la densité d'électrons mesurée par effet Hall est plus faible pour l'ITO optimisé, cependant le rapport de concentration de porteurs entre la couche standard et optimisée n'est que de 2.4 : ce n'est certainement pas la seule raison. En fait, le rendement quantique peut aussi énormément chuter lorsque la barrière devient du même ordre de grandeur voire supérieure au gap optique de l'ITO. Comme on l'a expliqué en 3.2.8.2, cela vient des transitions optiques bande à bande qui diminuent le nombre de photons utiles pour le processus de photoémission mais aussi le libre parcours moyen des photoélectrons.

D'autre part, l'augmentation de la hauteur de barrière de l'ITO optimisé s'accompagne aussi d'une diminution de la constante diélectrique effective, ce qui témoignerait de propriétés polaires d'interface légèrement différentes, cependant ces faibles variations restent délicates à interpréter.

De plus, les résultats de caractérisation de l'interface Si/SiO₂ par IPE, visibles sur la figure 4.8, montrent que la hauteur de barrière à cette interface ne dépend pas de la nature de la grille. Autrement dit, il n'y a pas de dipôle à cette interface. On peut donc conclure de ces résultats que les variations de EWF en fonction du débit d'oxygène ne sont dues qu'à des modifications du travail de sortie de l'ITO ou de l'interface ITO/SiO₂.

4.1.5 Caractérisation de l'interface ITO/c-Si

La sensibilité des techniques C(V) et I(V) devrait nous permettre de mesurer un écart de travail de sortie entre l'ITO optimisé et l'ITO standard qui, comme on l'a vu, possèdent des propriétés conductrices et cristallines différentes. Or, on obtient une parfaite superposition des courbes I(V) mesurées, visible sur la figure 4.9 (a). L'extraction de hauteur de barrière donne EWF = 4.8 eV. D'autre part, la tension de diffusion extraite des courbes 1/C² de la figure 4.9 (b) est identique pour les deux structures (EWF = 4.2 eV).

La différence de EWF obtenue entre les deux techniques a déjà été commentée en 3.2.8.3 ; on note fois-ci l'invariance particulière du travail de sortie effectif avec le

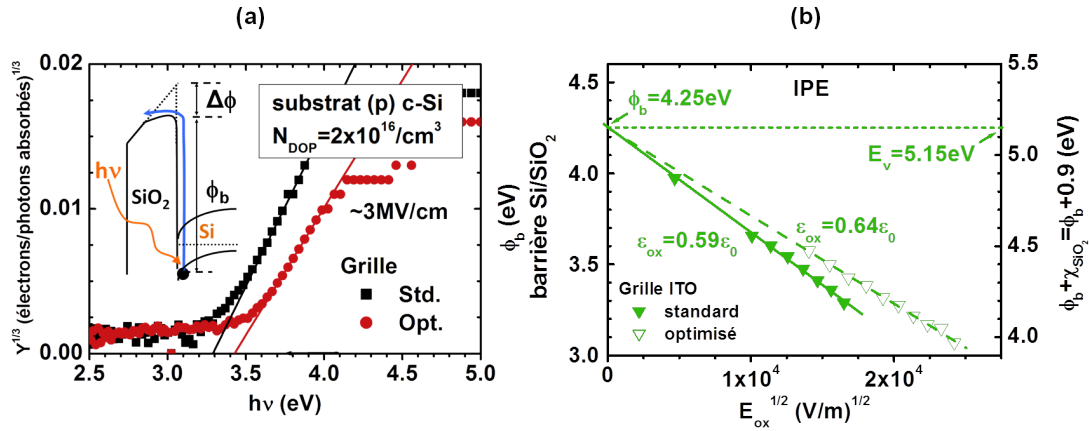


FIGURE 4.8 – (a) Rendements quantiques IPE à la puissance $1/3$ obtenus pour des tensions de grille positives en fonction de l'énergie des photons incidents et pour différentes valeurs de champ électrique dans l'oxyde (symboles). Les barrières d'énergie correspondantes sont repérables par extrapolation de la partie linéaire de ces courbes avec l'axe des abscisses (lignes). (b) Hauteurs de barrière Si/SiO₂ extraites en fonction de la racine carrée du champ électrique dans l'oxyde. L'extrapolation de la barrière à champ nul est indiquée. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde sur l'axe de gauche et par rapport au niveau du vide sur l'axe de droite.

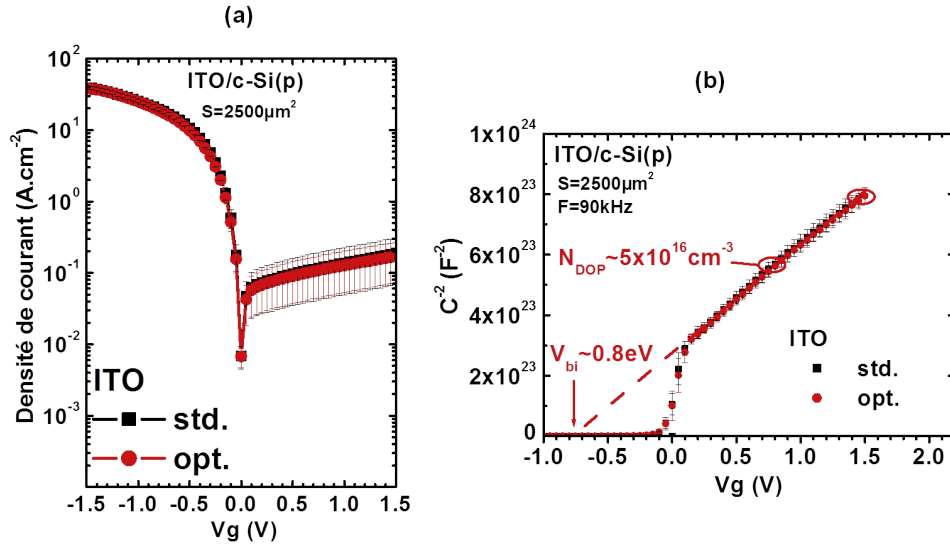


FIGURE 4.9 – (a) Caractéristiques $I(V)$ mesurées pour deux empilements de diodes ITO/(p)c-Si (ITO standard et ITO optimisé). Le dopage du substrat est de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. (b) Résultats d'extraction de la tension interne de ces mêmes diodes à partir de mesures capacitives.

débit d'oxygène. Comme on l'a vu précédemment, la présence d'un oxyde d'interface défectueux pourrait être la cause d'un tel résultat. Pour rappel, dans les parties 3.2.4.3 et 3.2.5.2 qui traitent des structures de diode, on a en effet émis l'hypothèse de l'existence d'un oxyde à l'interface ITO/c-Si qui remettrait en question les extractions C(V) et I(V). Dans le cas où il n'existerait pas d'oxyde à l'interface, on peut alors envisager un phénomène d'ancrage du niveau de Fermi (*Fermi pinning*) dû aux états de surface du silicium non passivés [13] ou une zone d'inversion forte.

4.1.6 Bilan

L'objectif de cette sous-partie était de fournir des éléments de réponse aux interrogations suivantes :

1. Les variations mesurées de travail de sortie de l'ITO sont-elles dues préférentiellement aux modifications des propriétés de volume ou bien aux modifications des propriétés d'interface (dipôle, Fermi pinning) de la structure de test considérée ?
2. La dégradation de l'interface Si/SiO₂ pour les structures MOS, observée en 3.2.6.8 et imputée au dépôt d'ITO dépend-elle des paramètres procédés ?

Concernant l'interface Si/SiO₂, on a montré que la dégradation, due aux UV du plasma de dépôt, ne dépendait pas au premier ordre des conditions de pression d'oxygène ni de la puissance DC. De plus, cet effet n'induit pas de dipôle à cette interface ce qui prouve que les variations de EWF constatées sont dues uniquement à une modification de la grille.

Concernant les variations des propriétés de volume, nous avons pu identifier une influence claire du débit d'oxygène sur les propriétés structurales de nos couches d'ITO ainsi que sur leurs propriétés de résistivité et de transparence optique, en parfaite cohérence avec les résultats de la littérature. Concernant les mesures de travaux de sortie, toutes les techniques ne montrent pas de variations aussi claires en fonction du débit d'oxygène.

Les résultats d'extraction de EWF sont synthétisés dans le tableau 4.5.

EWF (eV)	UPS	KFM	CV (MOS)	I(V)(MOS)	IPE (MOS)	CV (diode)
ITO standard	3.9	5.25	4.7	4.7	4.7	4.2
ITO optimisé	4.1(+0.2)	5.25(0)	5.2(+0.5)	5.2(+0.5)	5.1(+0.4)	4.2(+0)
ITO dégradé	∅	5.25(0)	4.6(−0.1)	∅	4.7(0)	∅

TABLE 4.5 – Résumé des travaux de sortie effectifs déterminés par différentes techniques. Dans chaque cas, la variation par rapport à l'ITO standard est donnée par la valeur entre parenthèses.

Il apparaît que la technique KFM appliquée sur échantillon témoin ou les techniques C(V) et I(V) appliquées sur diodes ITO/c-Si sont insensibles aux variations de débit d'oxygène. Les conclusions que nous avons déjà tirées de l'analyse de ces techniques en 3.2.8.3 sont confirmées. Les résultats des mesures KFM peuvent effectivement s'expliquer par une modification de la surface des échantillons ou par une contamination extérieure ; les résultats des mesures sur diode, peuvent quant à elles s'expliquer soit par un *Fermi pinning* soit par un oxyde d'interface défectueux soit par une zone d'inversion forte.

Les autres techniques montrent quant à elles des variations significatives entre l'ITO standard et optimisé : 0.2eV (UPS, gap optique) ou 0.5eV (C(V), I(V) et IPE sur capacité

MOS). Les variations constatées n'étant pas du même ordre, il n'est cependant pas possible de discriminer l'effet des propriétés de volume par rapport à celui des interfaces sur la valeur absolue de ΔE_{WF} . Pour cause, il n'est pas possible de prédire précisément de combien doit varier le travail de sortie entre les différents cas de dopage : l'effet Burstein-Moss permet certes de corrélérer des variations relatives de concentrations de porteurs et des variations de niveau de Fermi ou de gap optique mais il n'est pas possible de donner des écarts absolus. En effet, cet écart de position de niveau de Fermi dans la bande de conduction dépend de la valeur de la masse effective réduite (voir 3.1.4) ; or cette dernière est un paramètre d'ajustement et n'est pas connue précisément². Pour l'illustrer, la figure 4.10 montre deux résultats possibles, pour (a) $m^* = m_0$ et (b) $m^* = 0.6m_0$.

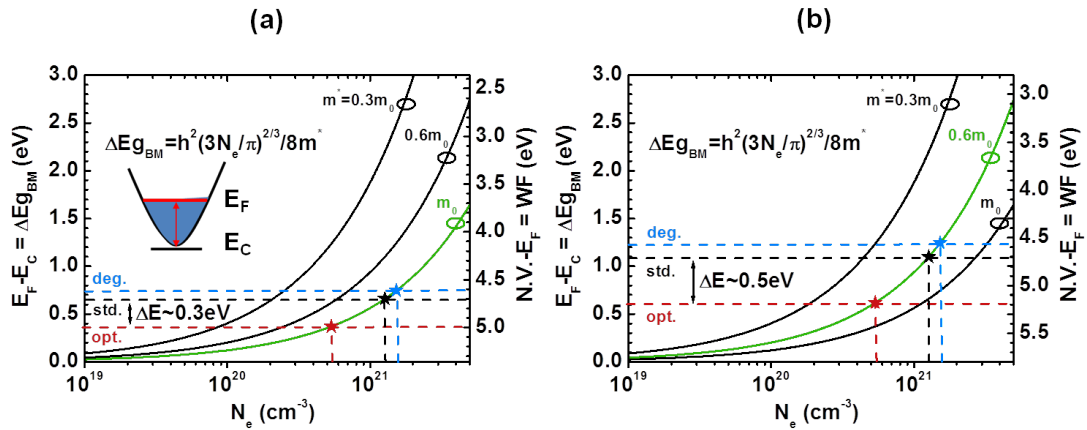


FIGURE 4.10 – Calculs de la position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction en fonction de la concentration de porteurs dans les couches d'ITO (effet Burstein-Moss) pour trois valeurs de masse effective des électrons de la bande de conduction. Les concentrations de porteurs mesurées par effet Hall des échantillons d'ITO standard, optimisé et dégradés sont reportées dans les cas (a) et (b) par des étoiles. Des écarts d'énergie de 0.3eV (a) et 0.5eV (b) sont obtenus entre les échantillons standard et optimisé pour des masses effectives respectives de $1 \times m_0$ et $0.6 \times m_0$.

Considérons pour simplifier que la masse effective est constante d'un échantillon à l'autre. Dans le premier cas, on trouve $\Delta E_{WF} = 0.3\text{eV}$, ce qui correspond à une partie des mesures ; dans le second cas, on trouve $\Delta E_{WF} = 0.5\text{eV}$, ce qui correspond à l'autre partie des mesures. On voit donc bien que l'effet Burstein-Moss ne permet pas, en l'état, de se positionner par rapport à la prédominance des interfaces par rapport au volume. Nous insisterons toutefois sur la convergence globale $C(V)$, $I(V)$ et IPE sur biseau d'oxyde qui conforte le tableau de synthèse 3.10.

4.2 Influence d'une couche d'a-Si:H

4.2.1 Structures de test imaginées

Pour étudier l'influence d'une couche d'a-Si:H sur le travail de sortie effectif de l'ITO et notamment identifier s'il dépend du substrat utilisé, nous avons réalisé d'autres échantillons en intercalant entre l'ITO et le SiO_2 :

- une couche intrinsèque d'a-Si:H de 5nm,
- une couche p d'a-Si:H de 7nm,

2. Dans la réalité la masse effective des électrons dépend elle-même de la concentration de porteurs, ce qui rajoute une autre inconnue.

- un empilement d'une couche p d'a-Si:H de 7nm sur 5 ou 10nm d'a-Si:H intrinsèque, soit l'empilement de l'émetteur de la cellule HET.

Les différents cas obtenus sont représentés figure 4.11. Ces structures permettent notamment d'étudier un empilement qui se rapproche plus de l'émetteur présent dans les cellules HET. L' E_A de la couche p est $E_A \sim 0.3\text{eV}$ ³. Le substrat silicium est dopé p à $N_{DOP} \sim 5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ⁴.

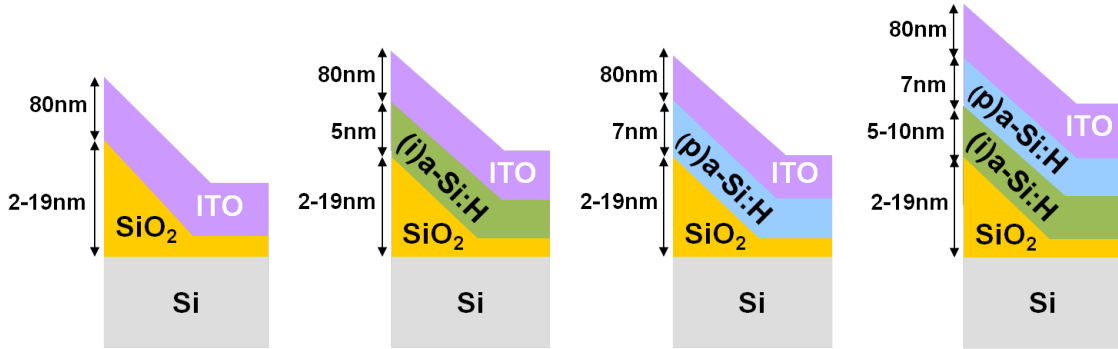


FIGURE 4.11 – Différents empilements de grille réalisés avec et sans couches d'a-Si:H entre l'ITO et le biseau de SiO_2 .

On étudiera cette fois l'ITO utilisé dans les meilleures cellules INES ; nous pourrons alors comparer son travail de sortie avec ceux des ITO Leti étudiés précédemment.

Notons que le biseau de ces nouvelles structures est plus épais afin de s'affranchir d'une éventuelle dégradation de l'interface Si/ SiO_2 apparaissant jusqu'à présent en-dessous d'un seuil de 7nm (voir 3.2.6.8).

4.2.2 Modélisation

Les figures 4.12 (a) et (b) représentent des résultats de mesures C(V) d'empilements ITO/(p/i)a-Si:H/ SiO_2 /c-Si pour deux fréquences différentes : 1kHz et 100kHz. Sur la figure (b) on reconnaît bien l'allure typique d'une capacité MOS sur substrat p , mais en comparant les cas (a) et (b) on s'aperçoit que la valeur du plateau C_{max} en accumulation dépend fortement de la fréquence. De même, on voit qu'un deuxième plateau apparaît pour des polarisations de grille fortement négatives. Ce même plateau pourrait correspondre au régime d'inversion des couches de silicium amorphe hydrogéné, dans lequel des électrons apparaissent à l'interface a-Si:H/ SiO_2 . Pour expliquer ces résultats et pouvoir appliquer les techniques C(V) biseau et IPE à l'empilement ITO/a-Si:H/ SiO_2 /c-Si nous devons d'abord apporter quelques compléments à la modélisation de base qui est expliquée dans la section 3.2.6.

4.2.2.1 Modélisation basse fréquence

On propose de modéliser le bicouche a-Si:H/ SiO_2 , à basse fréquence, par une capacité d'oxyde C_{ox} en série avec une capacité due au silicium amorphe hydrogéné composée d'une capacité $C_{a-Si:H}^{trap}$ en parallèle avec la capacité de semiconducteur notée $C_{a-Si:H}^{dep}$ comme représenté sur la figure 4.12 (a). $C_{a-Si:H}^{trap}$ provient notamment de la réponse capacitive des pièges contenus en grande quantité dans les couches de silicium amorphe hydrogéné et permet d'expliquer la dépendance du plateau d'accumulation en fonction

3. Valeur issue des mesures par conductivité de couches épaisses (voir chapitre 2).

4. Valeur déterminée par technique C(V).

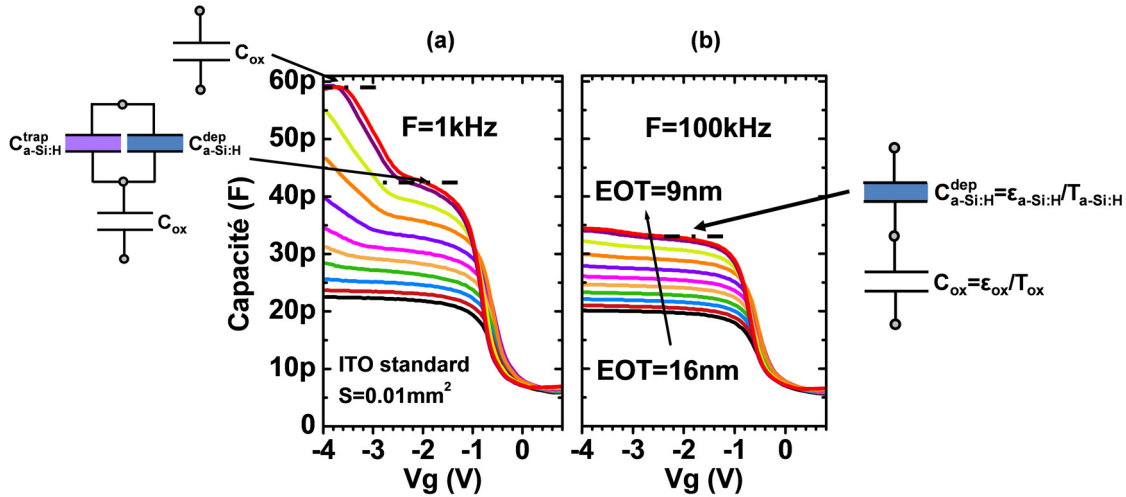


FIGURE 4.12 – Caractéristiques $C(V)$ mesurées sur des structures ITO/(p/i)a-Si:H/SiO₂/c-Si pour différentes épaisseurs de biseau de SiO₂ à 1kHz (a) et 100kHz (b). L'empilement de silicium amorphe hydrogéné (p/i) mesure 7 + 10nm d'épaisseur. Le substrat silicium est dopé p à $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

de la fréquence. L'effet dynamique de ces pièges en volume est analogue à celui des pièges présents à la surface du silicium en régime de désertion et d'inversion faible (voir 3.2.6.7). Pour des polarisations négatives modérées, la couche d'a-Si:H est désertée ou faiblement inversée. La réponse des pièges induit une augmentation de la capacité totale de l'empilement d'autant plus importante que la fréquence est faible. Distinguons cependant le cas d'importantes polarisations négatives. Dans ce cas, la couche d'a-Si:H est fortement inversée : des électrons s'accumulent à la surface du SiO₂. A basse fréquence, la capacité équivalente de l'empilement tend alors vers C_{ox} et un deuxième plateau apparaît, comme on le voit figure 4.12 (a).

La dépendance en fréquence de la capacité à polarisation négative a pu être reproduit qualitativement à l'aide de l'outil de simulation. Les paramètres utilisés pour les couches d'a-Si:H sont directement issus des études du chapitre 2. Comme l'illustre la figure 4.13, on voit notamment que la réponse capacitive basse fréquence dépend du travail de sortie du contact ITO : plus celui-ci est élevé, plus l'effet à basse fréquence est important.

Ces simulations ont néanmoins trop de paramètres inconnus – comme les sections efficaces de capture des pièges – pour ajuster les courbes expérimentales. Il est donc préférable de rester sur une modélisation analytique simplifiée : nous allons notamment voir qu'il n'est pas nécessaire de connaître l'expression analytique exacte pour $C_{a-Si:H}^{dep}$ et $C_{a-Si:H}^{trap}$.

4.2.2.2 Modélisation haute fréquence

A haute fréquence, les porteurs contenus dans les pièges ne sont plus capables de suivre les variations du signal : $C_{a-Si:H}^{trap}$ peut alors être négligée. Dans ce cas, on peut se contenter d'un modèle simplifié, constitué de deux capacités $C_{a-Si:H}^{dep}$ et C_{ox} en série. Par ailleurs, comme on l'a vu dans le premier chapitre, les porteurs libres sont en faible concentration dans les couches de silicium amorphe hydrogéné ($p < 10^{16} \text{cm}^{-3}$) même lorsque celles-ci sont dopées. Il est donc possible de considérer la couche d'a-Si:H comme totalement désertée et de l'assimiler à une épaisseur d'oxyde supplémentaire.

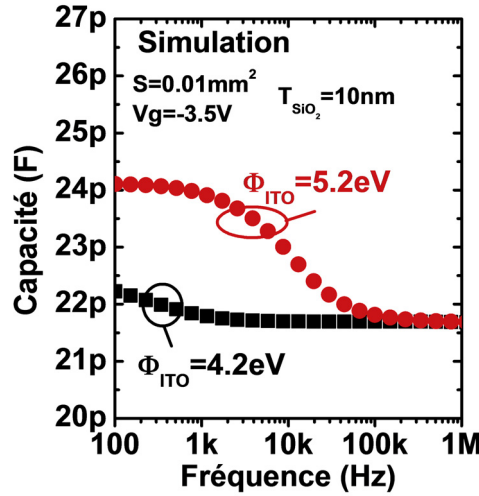


FIGURE 4.13 – Simulations TCAD de la capacité de l'empilement ITO/(p/i)a-Si:H/SiO₂/c-Si en fonction de la fréquence pour une tension de grille de -3.5V . Deux cas sont représentés en fonction de la valeur du travail de sortie de l'ITO : 4.2eV (carrés) et 5.2eV (ronds). L'empilement de silicium amorphe hydrogéné (p/i) mesure $7 + 10\text{nm}$ d'épaisseur. Le substrat silicium est dopé p à $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. L'épaisseur de SiO₂ simulée est de 10nm , ce qui correspond aux EOTs les plus épaisses des courbes de la figure 4.12.

Cette structure MOS se comporte alors comme un bicouche d'oxyde dont l'EOT vaut :

$$EOT = EOT_{a-Si:H} + T_{SiO_2} \quad (4.1)$$

$$= \frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{a-Si:H}} T_{a-Si:H} + T_{SiO_2} \quad (4.2)$$

où T_{SiO_2} et $T_{a-Si:H}$ sont les épaisseurs physiques ; $\epsilon_{SiO_2} = 3.9\epsilon_0$ et $\epsilon_{a-Si:H}$ sont les constantes diélectriques respectives du SiO₂ et d'a-Si:H.

Il est alors possible d'extraire l'EOT de façon classique à partir du plateau en accumulation à haute fréquence comme cela a été fait pour les résultats de la figure 4.12 (b).

L'extraction de l'EOT pour chaque puce nous permet d'obtenir les profils de biseaux de tous les empilements. Les résultats sont donnés figure 4.14. On constate que EOT varie bien avec l'épaisseur nominale d'a-Si:H déposé $T_{a-Si:H}$. Ensuite, en considérant que le biseau de SiO₂ est identique pour tous les échantillons, on peut soustraire son profil de référence à ceux obtenus pour les structures avec du silicium amorphe hydrogéné : on obtient alors les $EOT_{a-Si:H}$ respectives. Les résultats sont reportés en fonction de $T_{a-Si:H}$ sur la figure 4.15. La proportionnalité obtenue permet d'estimer la constante diélectrique effective des couches : $\epsilon_{a-Si:H} \sim 8.5\epsilon_0$ ⁵.

4.2.2.3 Influence des défauts de volume des couches a-Si:H

Après avoir montré comment analyser les courbes $C(V)$ obtenues sur les structures avec a-Si:H, nous allons nous intéresser aux résultats de travaux de sortie effectifs en fonction de l'EOT.

5. Cette valeur est comprise entre les valeurs de la littérature de $7.2\epsilon_0$ [183] et $11.9\epsilon_0$ qui est la valeur pour le silicium cristallin et qui est la plus couramment utilisée. Notons que les épaisseurs nominales sont les épaisseurs visées et peuvent être différentes des épaisseurs réelles, ce qui peut avoir une incidence sur la valeur effective de $\epsilon_{a-Si:H}$; une erreur de 1nm sur $T_{a-Si:H}$ implique une erreur d'environ 0.5 sur $\epsilon_{a-Si:H}$. Pour éviter de reporter cette imprécision dans les calculs, nous utiliserons directement les épaisseurs SiO₂ équivalentes extraites des mesures $C(V)$.

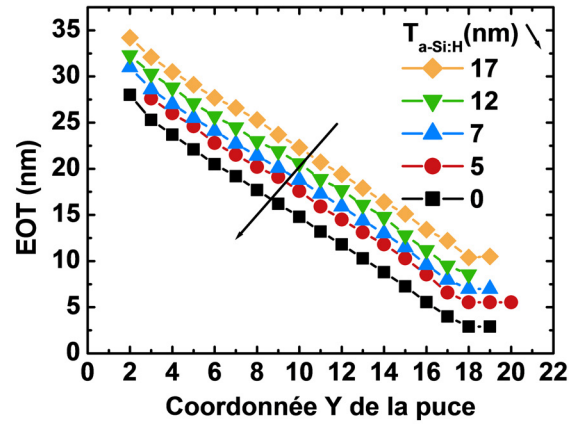


FIGURE 4.14 – Extraction de l'EOT en fonction de la position Y sur la plaquette de silicium pour différents empilements de grille ITO/a-Si:H.

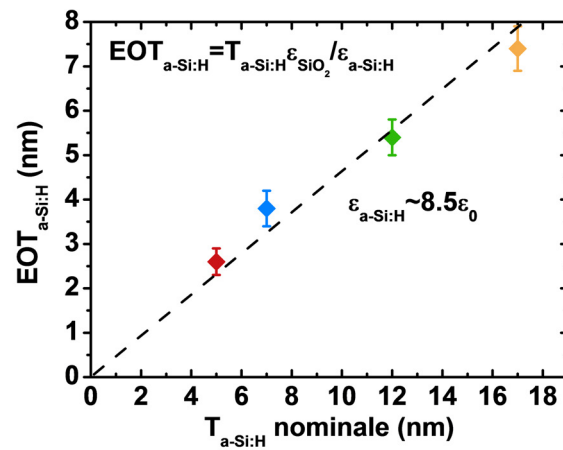


FIGURE 4.15 – Corrélation entre l'EOT des couches a-Si:H extraites et l'épaisseur nominale de ces dernières. La pente donne une estimation de la constante diélectrique de ces couches.

Nous pouvons comparer les extractions d'EFW de structures MOS avec et sans empilement (p/i)a-Si:H sur la figure 4.16. Cette dernière présente les résultats d'extraction pour l'ITO *standard* et l'ITO *optimisé*. Déposés sur SiO₂, les deux ITOs montrent le même écart significatif d'EFW que nous avons déjà constaté en 4.1.4. Au contraire, lorsque ces mêmes ITOs sont déposés sur les couches (p/i)a-Si:H, nous obtenons une superposition des courbes $EFW(EOT)$ ⁶. Cette superposition pourrait s'expliquer par la présence de charges dans ces couches. Nous allons l'expliquer par simulation.

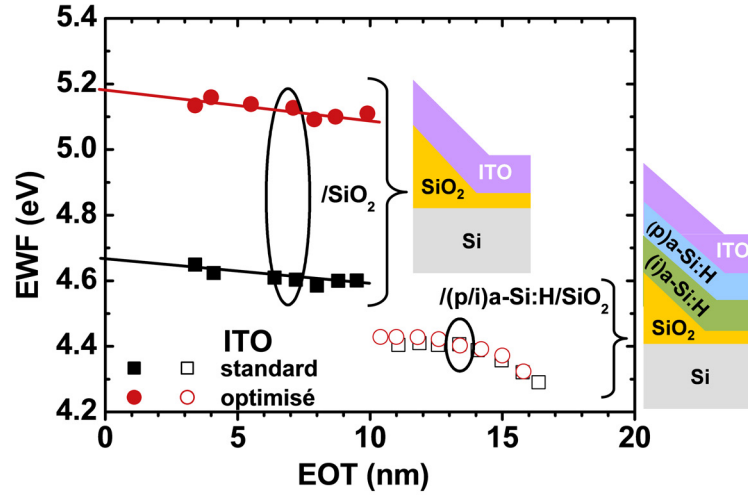


FIGURE 4.16 – Travaux de sortie effectifs de grille obtenus à partir des mesures C(V), en fonction de l'EOT de deux structures différentes : ITO/SiO₂/c-Si (symboles pleins) et ITO/(p/i)a-Si:H/SiO₂/c-Si (symboles vides). L'épaisseur de couche (p)a-Si:H est de 7nm. L'épaisseur de couche (i)a-Si:H est de 10nm.

La figure 4.17 montre des simulations de structures MOS comportant un empilement de 7nm d'a-Si:H dopé *p* sur 10nm d'a-Si:H intrinsèque. On voit qu'une différence de 1eV de travail de sortie ne se répercute pas sur l'écart en tension des caractéristiques C(V) simulées : la variation de V_{fb} n'est que de l'ordre de 0.1eV. Pour en savoir plus, l'EFW d'une capacité MOS à grille ITO/a-Si:H a été simulée en fonction du travail de sortie théorique WF du métal de grille pour différentes épaisseurs et différents dopages d'a-Si:H, $T_{SiO_2} = 10nm$ et pour un substrat c-Si dopé *p* ($N_{DOP} = 10^{15}cm^{-3}$). Les résultats sont donnés figure 4.18 (a) et (b) respectivement dans le cas de couches de silicium intrinsèque et dopé.

Dans le cas d'une couche de silicium intrinsèque, figure (a), on voit que EFW suit bien les variations de travail de sortie du métal. Au contraire, on voit clairement que plus la couche dopée d'a-Si:H est épaisse et défectueuse, figure (b), plus EFW est indépendant du travail de sortie réel du métal. En fait, ce phénomène est dû à l'apparition de charges fixes négatives dans le volume de la couche *p*. Ces dernières induisent une chute de potentiel qui s'oppose à celle provoquée par la baisse du travail de sortie de la grille. Sur les figures 4.19 (a) et (b) on voit en effet qu'une diminution du travail de sortie du métal provoque l'apparition d'une courbure de bandes et d'une charge nette négative dans la couche *p*. Celle-ci est due aux états localisés qui se remplissent. A l'équilibre, les dopants

6. La non-linéarité des tracés de $EFW(EOT)$ correspondant aux empilements (p/i)a-Si:H nous empêche d'extraire précisément le travail de sortie effectif de ces structures. Toutefois, il semble qu'on obtienne de plus faibles valeurs d'EFW que lorsque l'ITO est déposé directement sur SiO₂ ; nous reviendrons notamment sur ce point en 4.2.3.1.

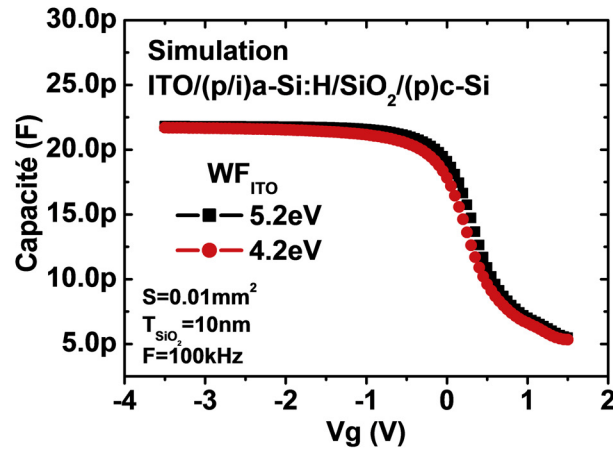


FIGURE 4.17 – Simulations TCAD de la capacité l'empilement ITO/(p/i)a-Si:H/SiO₂/c-Si à en fonction de la polarisation de grille pour deux valeurs de travail de sortie de l'ITO : 5.2eV (carrés) et 4.2eV (ronds). L'empilement de silicium amorphe hydrogéné (p/i) mesure 7 + 10nm d'épaisseur. Le substrat silicium est dopé p à $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

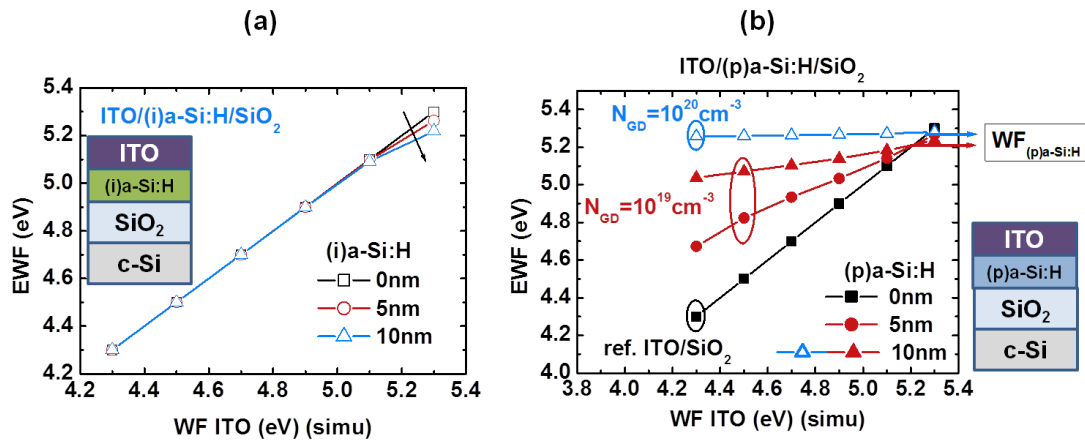


FIGURE 4.18 – EWF extraits des simulations C(V) de l'empilement ITO/a-Si:H/SiO₂/c-Si en fonction du travail de sortie théorique de l'ITO. (a) Dans le cas de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque uniquement. (b) Dans le cas d'un empilement de silicium amorphe hydrogéné dopé p sur une couche intrinsèque. Dans le cas (b) N_{GD} varie de 10^{19}cm^{-3} à 10^{20}cm^{-3} ; ce paramètre représente la concentration de défauts profonds dans la bande interdite (égal à la concentration de dopants présents dans la couche p).

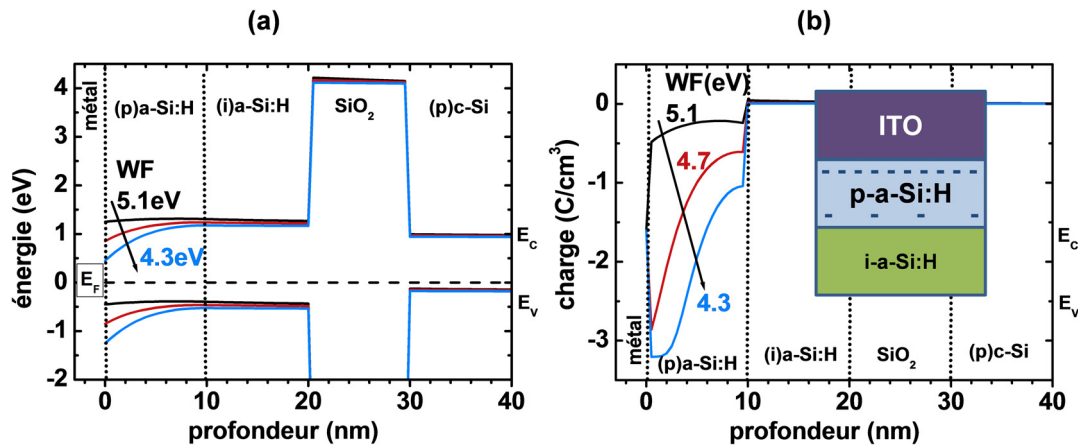


FIGURE 4.19 – Simulation de l'effet de la modification de la valeur du travail de sortie de l'ITO au contact avec la couche (p)a-Si:H : diagrammes de bandes de la structure (a) et densités volumiques de charges (b) en fonction de la profondeur. Il s'agit de la charge nette.

chargés négativement sont compensés électriquement par des charges positives dues aux défauts donneurs vides situés au-dessus du niveau de Fermi⁷ : la charge nette est alors nulle. Cependant, lorsque le travail de sortie diminue, E_F s'élève dans la couche : les états donneurs se remplissent et deviennent neutres. Les dopants ionisés n'étant alors plus totalement compensés, une charge nette négative apparaît.

En somme, nous venons de montrer par simulation que plus la couche de a-Si:H est défectueuse et épaisse, plus elle est capable d'encaisser la différence de travail de sortie en son volume. Le potentiel de surface du substrat silicium est, par conséquent, peu dépendant de la valeur de travail de sortie de l'ITO ; cela explique la superposition des courbes EWF(EOT) de la figure 4.16. On peut en déduire que seules les structures sans couche dopée peuvent se révéler utiles pour mesurer le travail de sortie de l'ITO sur a-Si:H. Nous ferons appel à ces derniers résultats dans les sections suivantes pour interpréter les mesures de travail de sortie de l'ITO déposé sur différentes couches d'a-Si:H et pour interpréter les résultats de cellules dans le chapitre 5.

4.2.3 Mesures C(V)

4.2.3.1 Mise en évidence d'un décalage de EWF

La figure 4.20 donne les résultats d'extraction d'EWF de l'ITO INES en fonction de l'EOT, obtenus à partir de mesures C(V) de structures contenant un biseau SiO₂ et différentes couches d'a-Si:H. Pour rappel, faire varier l'épaisseur de SiO₂ de notre bicouche d'oxyde nous permet de savoir s'il existe des charges en volume dans le SiO₂ ou à l'interface SiO₂/Si et, dans ce dernier cas, de les quantifier (voir 3.2.6).

Dans un premier temps, on voit sur la figure 4.20 que chaque courbe EWF(EOT) est en fait une droite de pente négative : cela signifie d'une part qu'il existe des charges positives dans SiO₂ et d'autre part que celles-ci ne sont pas distribuées en volume. Le calcul de la pente de chaque empilement – qui est d'ailleurs sensiblement la même – permet d'extraire une densité équivalente de charges positives localisées à l'interface SiO₂/Si d'environ $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

7. Voir chapitre 2.

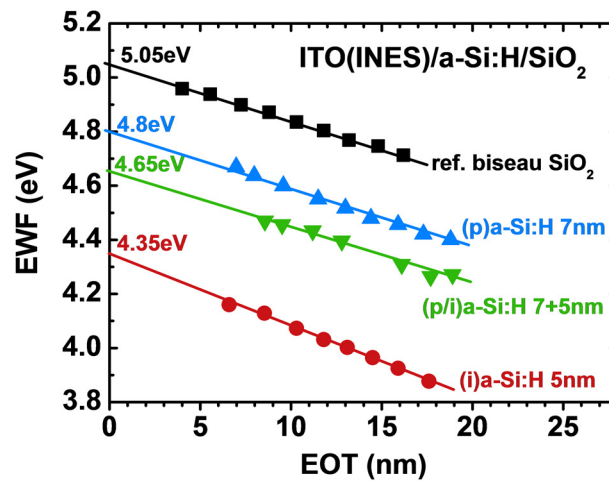


FIGURE 4.20 – Travaux de sortie effectifs de différents empilements de grille obtenus à partir des mesures $C(V)$ sur biseau de SiO_2 , en fonction de l'EOT. ITO INES seul (carrés), ITO INES déposé sur (i)a-Si:H (ronds), (p)a-Si:H (triangles, pointe vers le haut) et (p/i)a-Si:H (triangles, pointe vers le bas).

Dans un second temps, on remarque que chaque droite $\text{EWF}(EOT)$ est translatée verticalement vers le bas d'une quantité ΔV , par rapport au cas ITO/SiO_2 , allant de -0.25eV dans le cas d'une couche dopée d'amorphe à -0.7eV pour une couche intrinsèque. Par conséquent, les extractions de $\text{EWF}(EOT = 0)$, reportées dans le tableau 4.6, reproduisent ces décalages.

Substrat	ITO EWF
SiO_2	5.05
5nm (i)a-Si:H	4.35
7nm (p)a-Si:H	4.8
7 + 5nm (p/i)a-Si:H	4.65

TABLE 4.6 – Résumé des valeurs de travaux de sortie effectifs extraits par technique $C(V)$ utilisant un biseau de SiO_2 pour différents empilements de grille : ITO INES seul, ITO INES déposé sur (i)a-Si:H, (p)a-Si:H et (p/i)a-Si:H.

Pour essayer d'identifier les origines les plus probables pour ce décalage, des mesures complémentaires ont été réalisées.

On a d'abord comparé deux mesures $C(V)$ effectuées avant et après le dépôt d'a-Si:H grâce à la technique de la goutte de mercure [184]. Les résultats sont donnés figure 4.21 : le décalage de la caractéristique $C(V)$ vers la gauche après dépôt d'a-Si:H est bien visible et témoigne encore d'une diminution du travail de sortie effectif vu par le substrat. On peut voir qu'il s'agit cette fois de capacités MOS sur substrat n : le plateau d'accumulation est obtenu pour des polarisations de grille positives. Remarquons aussi qu'il est possible de simuler analytiquement ces résultats expérimentaux dans une gamme raisonnable de tensions de grille en utilisant notre modèle électrique équivalent simplifié⁸.

8. Pour rappel, on attribue la remontée du plateau d'accumulation à l'apparition de porteurs à l'interface a-Si:H/ SiO_2 : la capacité C_{max} tend vers $C_{ox} = \epsilon_{\text{SiO}_2}/T_{\text{SiO}_2}$. Cet effet n'est pas pris en compte dans le modèle électrique simplifié, d'où l'écart entre l'expérience et la simulation analytique pour les fortes polarisations de grille.

L'ajustement de la courbe représentant l'empilement Hg/SiO_2 est obtenu avec un travail de sortie de grille de 4.6eV. Cette valeur est très proche de 4.5eV qui est la valeur reportée dans la littérature pour le mercure [156]; on s'attend en outre à ce que le mercure utilisé soit légèrement oxydé, ce qui peut expliquer que son travail de sortie soit légèrement plus élevé. On peut alors considérer qu'il n'y a pas de charges en quantité significative dans le SiO_2 et on peut également écarter l'hypothèse d'un dipôle significatif à l'interface Hg/SiO_2 . Précisons aussi que ces résultats sont parfaitement répétables : on ne peut invoquer une modification du travail de sortie du mercure entre deux mesures due à une oxydation, par exemple, pour expliquer l'écart de V_{fb} des structures avant et après dépôt de la couche d'a-Si:H.

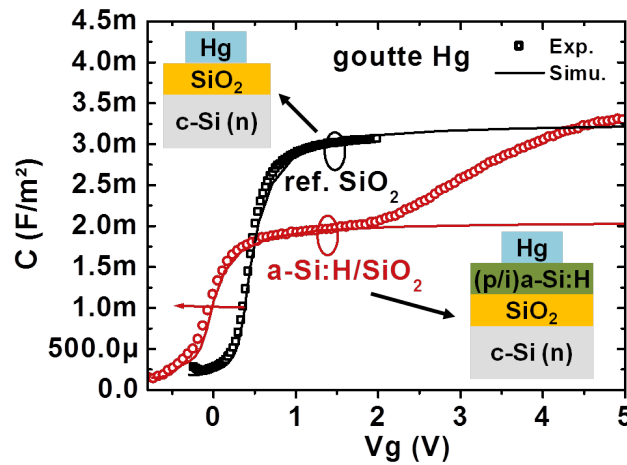


FIGURE 4.21 – Mesures $C(V)$ à 1kHz réalisées en utilisant la technique de goutte de mercure sur les empilements témoins $SiO_2/(n)c-Si$ et $(p/i)a-Si:H/SiO_2/(n)c-Si$.

4.2.3.2 Discussion sur les origines possibles du décalage de EWF

Nous venons de montrer que le décalage de V_{fb} était présent systématiquement après un dépôt d'a-Si:H sur SiO_2 . Suite à l'étude théorique que l'on a faite en 3.2.6, on peut formuler plusieurs hypothèses pour expliquer ces décalages systématiques :

1. Le travail de sortie de l'ITO dépend du substrat, par exemple du fait de la présence d'un dipôle à l'interface ITO/ SiO_2 ou d'un phénomène de Fermi pinning dû aux états de surface du silicium amorphe hydrogéné.
2. Il existe des charges positives dans le volume d'a-Si:H.
3. Il existe des charges positives à l'interface a-Si:H/ SiO_2 .
4. Il existe un dipôle à l'interface a-Si:H/ SiO_2 .

Si la valeur du travail de sortie de l'ITO dépendait seulement de l'interface ITO/a-Si:H, nous devrions obtenir la même valeur de EWF dans tous les cas où le même ITO est déposé sur une même couche p . Au lieu de cela, nous observons une diminution de EWF lorsqu'une couche i est intercalée entre la couche p et le SiO_2 (voir tableau 4.6). Pour l'expliquer, nous pouvons alors considérer la présence de charges positives dans le volume de la couche intrinsèque ou la présence d'un dipôle à ses interfaces.

Évaluons d'abord l'hypothèse de charges présentes dans le volume d'a-Si:H. D'après les résultats de simulation présentés figure 4.18, la vraie valeur du travail de sortie de l'ITO serait révélée sur a-Si:H intrinsèque. En effet, on a vu que celle-ci ne contenait pas

assez de charges en volume pour induire une chute de potentiel significative. La lecture du tableau 4.6 donne $EFW = 4.35\text{eV}$. Une aussi faible valeur devrait engendrer des charges négatives dans une couche p en contact avec cet ITO et devrait ainsi conduire à une augmentation de la valeur de EFW obtenue sur un tel empilement. Or, nous observons bien une telle tendance sur la figure 4.20, mais nous n'obtenons pas la même valeur de EFW dans les deux cas où l'ITO est déposé sur une même couche p (voir tableau 4.6); cela n'est donc pas cohérent avec l'hypothèse considérée. Pour expliquer ces résultats par la présence de charges, il faut alors également considérer la présence de charges positives à l'interface (i)a-Si:H/SiO₂. Dans le même ordre d'idée, il est possible d'imaginer que des charges positives soient aussi présentes à l'interface (p)a-Si:H/SiO₂. Une telle hypothèse permet de considérer que le véritable travail de sortie de l'ITO est bien celui sur SiO₂ ($EFW = 5.05\text{eV}$).

En s'appuyant sur la modélisation des couches a-Si:H du chapitre 2, on vient de montrer que l'hypothèse de charges positives à l'interface a-Si:H/SiO₂ pouvait suffire pour expliquer les décalages de EFW obtenus expérimentalement sur la figure 4.20. On peut alors penser que le travail de sortie révélé sur SiO₂ est bien représentatif de la valeur volumique du matériau ITO, comme il semble l'être pour les métaux AlCu⁹ et Hg¹⁰. Précisons maintenant cette dernière hypothèse.

Des résultats de simulations de ces empilements sont indiqués figure 4.22. On

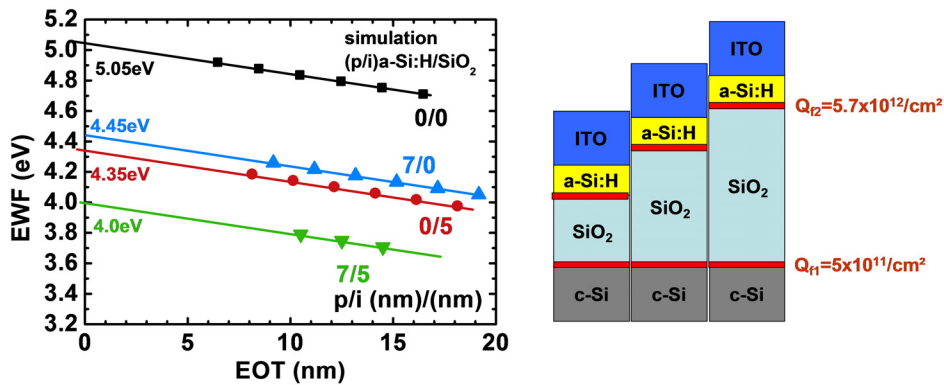


FIGURE 4.22 – (à gauche) Simulation du travail de sortie effectif de grille en fonction de l'EOT pour différents empilements de grille. ITO seul (carrés), ITO déposé sur (i)a-Si:H (ronds), (p)a-Si:H (triangles, pointe vers le haut) et (p/i)a-Si:H (triangles, pointe vers le bas). Le travail de sortie de l'ITO est fixé à 5.05eV dans chaque cas. Les épaisseurs indiquées sont les épaisseurs nominales; la permittivité diélectrique relative des couches a-Si:H est alors exceptionnellement fixée à 8.5 en accord avec les résultats expérimentaux de la figure 4.15. (à droite) Schéma représentant un type d'empilement simulé dont l'épaisseur de SiO₂ varie. On considère une charge positive à l'interface Si/SiO₂ de $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ et une charge positive à l'interface a-Si:H/SiO₂ de $5.7 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ constante pour tous les empilements comprenant une couche d'a-Si:H.

constate que la pente des droites obtenues en simulation est sensiblement identique à celle des courbes expérimentales de la figure 4.20. Ce résultat a pu être obtenu en fixant une densité de charges positives à l'interface SiO₂/c-Si de $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$, identique pour toutes les épaisseurs de SiO₂ simulées. D'autre part, le décalage expérimental de -0.7eV entre les droites représentant les cas ITO/SiO₂ et ITO/(i)a-Si:H/SiO₂ a pu être reproduit en considérant une densité de charges positives à l'interface (i)a-Si:H/SiO₂ de $5.7 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. Cette même densité, cependant, ne permet pas de reproduire les

9. Voir 3.2.6.8.

10. Voir 4.2.3.2.

cas expérimentaux ITO/(p)a-Si:H/SiO₂ et ITO/(p/i)a-Si:H/SiO₂. Pour cause, la densité de charges négatives engendrée dans la couche (p) simulée ne permet d'augmenter la valeur du travail de sortie que de 100meV au lieu des 450meV expérimentaux (voir tableau 4.6). De même, l'augmentation de l'épaisseur de l'empilement d'a-Si:H par l'ajout d'une couche dopée sur la couche (i) exacerbe l'effet électrostatique des charges positives à l'interface (i)a-Si:H/SiO₂. Par conséquent, la valeur de travail de sortie effectif de l'empilement ITO/(p/i)a-Si:H/SiO₂ est fortement abaissée et ne correspond pas à celle qui est obtenue expérimentalement sur la figure 4.20.

Pour reproduire les décalages expérimentaux, il faut alors plutôt considérer un modèle dans lequel la densité de charges à l'interface a-Si:H/SiO₂ varie pour chaque type d'empilement. Les densités de charges correspondantes sont données dans le tableau 4.7. Pour confirmer ou infirmer ce modèle, il faudrait réaliser une série d'épaisseurs supplémentaires de couche *p* et *i* afin d'appliquer aisément la formule 3.70, rappelée ci-dessous, et pouvoir ainsi quantifier *expérimentalement* les charges éventuellement présentes à l'interface a-Si:H/SiO₂.

$$V_{fb}^* = V_{fb} - \frac{Q_{f1}EOT_{Ox1}}{\epsilon_{SiO_2}} - \frac{Q_{f2}EOT}{\epsilon_{SiO_2}} \quad (4.3)$$

	ΔV (V)	$EOT_{a-Si:H}$ (nm)	$Q_{a-Si:H/SiO_2}$ (/cm ²)
(i) a-Si:H 5nm	-0.7	2.6 ± 0.3	5.7×10^{12}
(p) a-Si:H 7nm	-0.25	3.8 ± 0.4	1.4×10^{12}
(p/i) a-Si:H 7 + 5nm	-0.4	5.4 ± 0.4	1.6×10^{12}

TABLE 4.7 – Calcul de la quantité de charges positives à l'interface a-Si:H/SiO₂ nécessaire pour induire le décalage de tension de bandes plates ΔV indiqué dans chaque cas d'épaisseur $EOT_{a-Si:H}$ de silicium amorphe hydrogéné présente dans un empilement ITO/a-Si:H/SiO₂/c-Si.

En résumé, en mesurant par C(V) différentes variantes d'empilement ITO/a-Si:H/SiO₂/Si, nous avons pu identifier la présence d'un important décalage systématique de EWF par rapport à une référence ITO/SiO₂/Si. Nous avons vu que cela ne pouvait pas s'expliquer par la présence de charges positives dans le SiO₂ car ces charges ont été quantifiées et leur effet électrostatique a déjà été corrigé en utilisant la technique du biseau de SiO₂. De même, notre modélisation des couches a-Si:H du chapitre 2 indique qu'il n'existe pas suffisamment de charges positives en volume dans les couches de silicium amorphe hydrogéné pour induire de tels décalages. Les deux hypothèses restantes sont donc :

1. Le travail de sortie de l'ITO dépend du substrat, par exemple du fait d'un phénomène de Fermi pinning dû aux états de surface du silicium amorphe ou à cause de la présence de dipôles à l'interface ITO/SiO₂.
2. Il existe des charges positives à l'interface a-Si:H/SiO₂.

Dans la suite, on se propose de confronter ces résultats à ceux obtenus par technique IPE.

4.2.4 Mesures IPE

4.2.4.1 Considérations théoriques

Discutons tout d'abord de la possibilité d'extraire par IPE le travail de sortie effectif de l'ITO sur les structures MOS en présence d'a-Si:H.

Il a déjà été montré qu'il était possible de mesurer la barrière métal/SiO₂ sur des empilements contenant un bicouche d'oxyde comme dans le cas métal/HfO₂/SiO₂ [169]. Dans cette dernière étude, l'obtention de hauteurs de barrière différentes sur des structures avec et sans HfO₂ entre la grille et le SiO₂ a permis de confirmer la présence d'un dipôle. Pour localiser ce dernier, les hauteurs de barrière métal/HfO₂, métal/HfO₂(monocouches)/SiO₂ et métal/SiO₂ ont été mesurées et comparées. Notre cas est toutefois différent car la couche a-Si:H qui remplace le HfO₂, est semiconductrice, possède une structure de bande assez différente et est plus épaisse. Notamment, a-Si:H a une plus grande affinité électronique (3.85eV) que le HfO₂ (1.85eV); la hauteur de barrière entre l'ITO et l'a-Si:H est donc beaucoup plus faible et ne serait pas facilement mesurable en IPE. Toutefois dans les deux cas, c'est bien le SiO₂ qui limite le processus de photoémission car c'est celui dont l'affinité électronique est la plus petite (0.9eV). Nous pourrions donc mesurer la barrière ITO/SiO₂ et remonter au travail de sortie effectif de l'ITO en présence d'a-Si:H et ainsi comparer au cas sans a-Si:H, avec comme perspective une compréhension du rôle des charges et dipôles internes à l'origine des différences.

Dans notre cas, nous devons aussi discriminer les différents processus de photoémission qui peuvent s'établir. En effet, en plus de pouvoir mesurer des photoélectrons venant de l'ITO, il est possible, dans notre cas, de mesurer un photocourant composé d'électrons excités depuis la bande interdite ou depuis la bande de valence de la couche d'a-Si:H [185, 186]. C'est notamment une différence majeure par rapport à l'étude précédemment citée [169] car la bande interdite d'a-Si:H (1.7 à 2eV) est bien plus faible que celle d'HfO₂ (5.65eV) et contient beaucoup plus d'états profonds¹¹. Les différents cas d'émission IPE sont indiqués par les numéros (1) (2) et (3) sur le schéma de la figure 4.23.

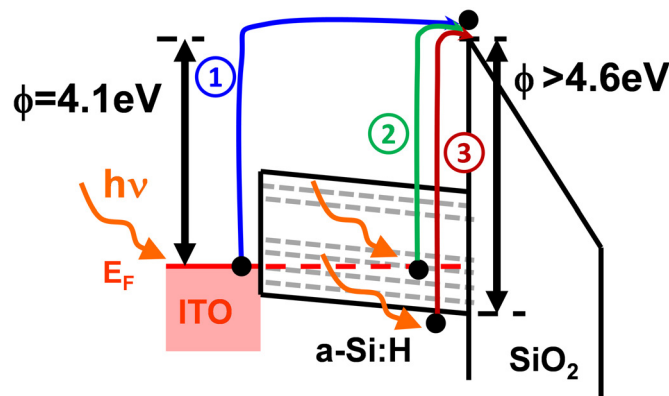


FIGURE 4.23 – Schéma de bandes d'énergie d'un empilement ITO/a-Si:H/SiO₂ représentant trois différents lieux de photoémission possibles au-dessus de la barrière SiO₂.

Cas (1) Il est possible, en principe, de détecter les électrons venant de l'ITO car la barrière qu'ils doivent franchir – 4.1eV pour $E_{WF} = 5\text{eV}$ dans l'exemple donné – devrait être plus faible que celle des électrons de valence du silicium amorphe hydrogéné estimée à $> 4.6\text{eV}$. En fait, la probabilité d'obtenir un tel photocourant dépend aussi et surtout du libre parcours moyen des électrons excités dans l'ITO

11. Pour la description des états de la bande interdite dans a-Si:H : se référer au chapitre 2.

et de la distance entre ces derniers et la barrière. Il serait alors logique de constater une diminution du rendement quantique à mesure que l'épaisseur d'a-Si:H augmente et de ne plus pouvoir observer de photocourant lorsque l'épaisseur d'a-Si:H est trop importante.

Cas (2) et (3) On peut penser que les électrons détectés viennent préférentiellement des premiers nanomètres de la couche d'a-Si:H au contact du SiO₂ et non de l'ITO. On peut alors s'attendre à observer une variation du rendement quantique entre les différents cas de dopage de la couche d'a-Si:H. En effet, cette différence de dopage induit des densités différentes de défauts profonds dans la bande interdite. Par exemple, entre une couche dopée et intrinsèque la densité de liaisons pendantes peut différer de quatre ordres de grandeur¹². De même, comme le suggèrent les valeurs différentes de gap optique extraits des mesures d'ellipsométrie¹³, on peut s'attendre à ce que le seuil de bande de valence ne soit pas strictement identique entre une couche intrinsèque et une couche dopée.

En somme, si les processus (2) et (3) l'emportent sur (1), alors il n'est pas possible de conclure sur la valeur de travail de sortie effectif de l'ITO.

Discutons maintenant l'effet de charges dans les couches d'a-Si:H dans l'hypothèse d'une photoémission depuis l'ITO.

Sans charges, l'éloignement de la barrière peut induire une augmentation de la pente $\phi(\sqrt{\mathcal{E}})$. En effet, comme le montre la figure 4.24 (b) pour une polarisation de grille négative donnée, la chute de potentiel dans la couche a-Si:H induit une diminution de la barrière ITO/SiO₂ vue par les électrons de l'ITO. Toutefois, la barrière à champ nul, c'est-à-dire à $V_g = V_{fb}$, doit rester la même (cas de la figure 4.24 (a)).

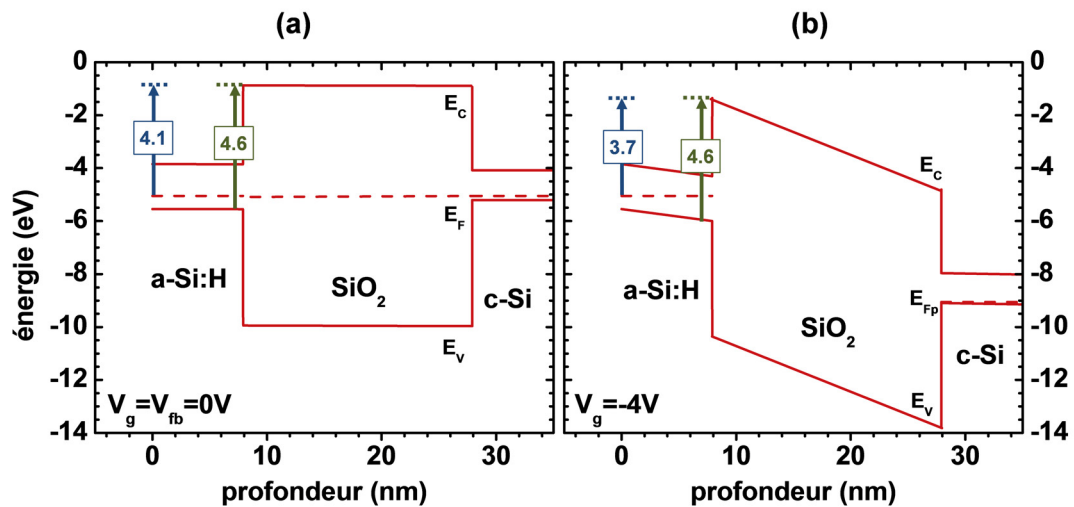


FIGURE 4.24 – Diagrammes de bandes à $V_g = V_{fb}$ (a) et à $V_g = -4V$ (b) d'une structure ITO/(i)a-Si:H/SiO₂/(p)c-Si. Les valeurs indiquées correspondent aux hauteurs de barrières a priori repérables en photoémission.

Avec des charges, on voit figure 4.25 que la présence d'une densité de charge Q induit une chute de potentiel dans la couche a-Si:H, même à champ nul dans le SiO₂. Si l'on considère que le transport des photoélectrons venant de l'ITO s'effectue sans perte

12. Dans le chapitre 2 on a estimé les densités de défauts profonds à 10^{19}cm^{-3} pour une couche dopée et 10^{15}cm^{-3} pour une couche intrinsèque.

13. Comme indiqué dans le chapitre 2, les gaps optiques valent 1.7eV pour une couche dopée et 2.0eV pour une couche intrinsèque.

d'énergie cinétique dans l'a-Si:H (chocs élastiques) alors la chute de potentiel engendrée par ces charges abaisse d'autant la barrière SiO₂ extraite à champ nul, (cas de la figure 4.25).

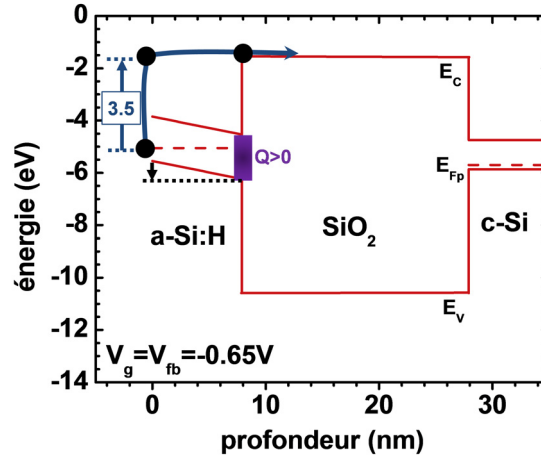


FIGURE 4.25 – Diagrammes de bandes à $V_g = V_{fb}$ d'une structure ITO/(i)a-Si:H/SiO₂/(p)c-Si comprenant une densité de charges positive à l'interface (i)a-Si:H/SiO₂ de $5.7 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. La valeur indiquée correspond à la hauteur de barrière vue par les électrons de l'ITO.

4.2.4.2 Résultats expérimentaux

On se propose maintenant d'analyser les résultats expérimentaux.

Nous avons d'abord réalisé des mesures IPE à tension de grille positive (voir figure 4.26). On note que la diminution de rendement quantique entre les trois structures indiquées figure 4.26 (a) est bien cohérente avec une augmentation de l'absorption optique dans la grille à mesure que l'épaisseur d'a-Si:H augmente. De plus, la barrière

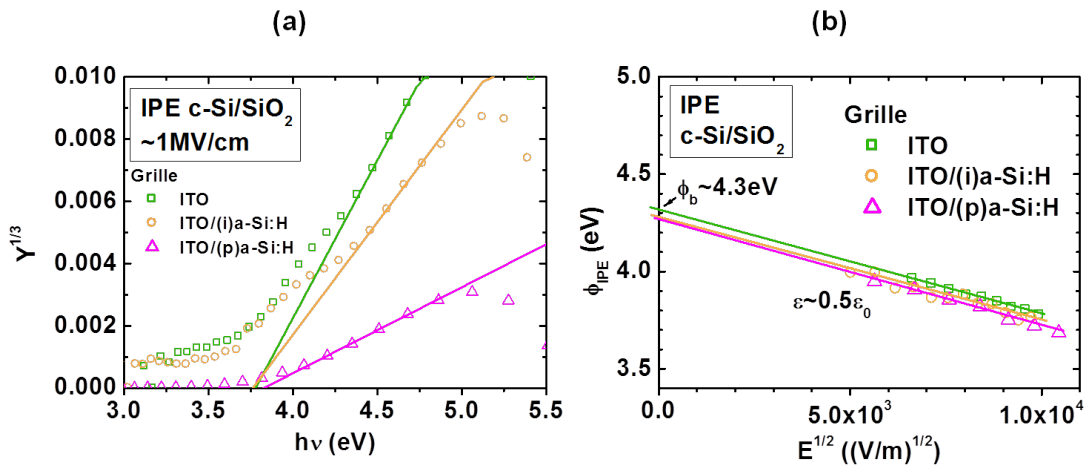


FIGURE 4.26 – (a) Rendements quantiques à la puissance 1/3 en fonction de l'énergie des photons incidents, mesurés par IPE sur différents empilements ITO/a-Si:H/SiO₂/c-Si (photoémission depuis le substrat). (b) Hauteurs de barrières en fonction de la racine carrée du champ électrique. L'extrapolation de la barrière à champ nul est indiquée. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde.

côté substrat est identique pour tous les empilements, avec ou sans a-Si:H, comme on

le voit figure 4.26 (b). En outre, la valeur de cette barrière est bien représentative d'une photoémission depuis la bande de valence du substrat de silicium cristallin.

Les rendements quantiques IPE obtenus à tension négative pour l'ensemble des structures avec et sans silicium amorphe hydrogéné sont ensuite donnés figure 4.27 (a). On remarque alors qu'il existe une discontinuité d'intensité de rendement quantique

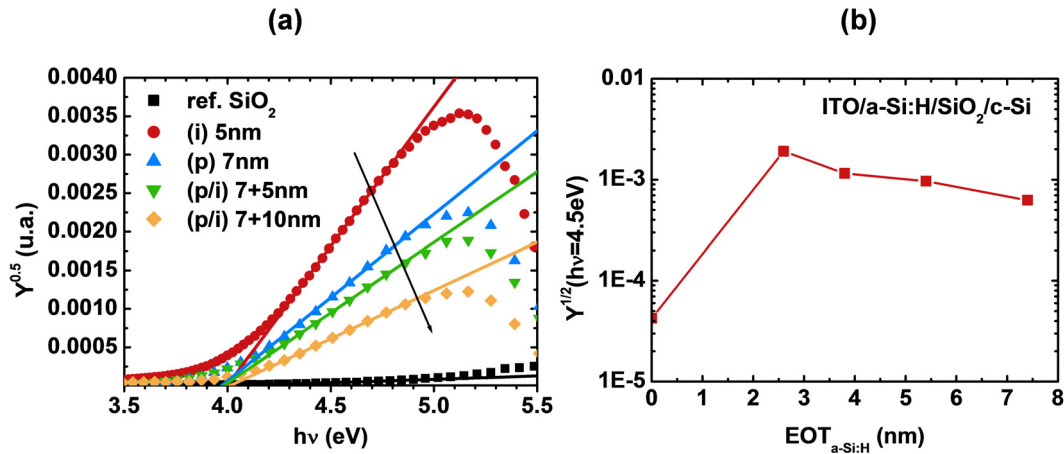


FIGURE 4.27 – (a) Rendements quantiques à la puissance 1/2 en fonction de l'énergie des photons incidents, mesurés par IPE sur différents empilements ITO/a-Si:H/SiO₂/c-Si. (b) Rendements quantiques à la puissance 1/2 extraits à une énergie donnée $h\nu = 4.5\text{eV}$ en fonction de l'EOT des couches a-Si:H de ces mêmes empilements.

pour une épaisseur nulle d'a-Si:H, bien repérable sur les extractions de la figure 4.27 (b). Ce phénomène suggère que l'origine du processus de photoémission est différent entre les structures avec et sans a-Si:H. En effet, on peut facilement expliquer les forts rendements quantiques si la photoémission se fait depuis la bande de valence du silicium amorphe hydrogéné et non depuis l'ITO. On ne peut cependant exclure à ce stade une photoémission depuis l'ITO.

On voit d'autre part que le rendement quantique diminue en présence de silicium amorphe hydrogéné, à mesure que son épaisseur augmente. Ce dernier résultat ne donne malheureusement pas d'indice supplémentaire sur l'origine de la photoémission. En effet, on peut obtenir ce résultat dans le cas où les électrons viennent de l'ITO (diminution du libre parcours moyen) mais aussi dans le cas où ils viennent de la couche a-Si:H (diminution de l'absorption).

Les extractions de hauteur de barrière sont illustrées figure 4.28. En zoomant sur les faibles valeurs de rendement quantique (voir insert de la figure 4.28 (a)), on s'aperçoit qu'il existe en fait une deuxième barrière plus petite dans le cas des structures avec silicium amorphe hydrogéné. On notera ces deux barrières ϕ_1 et ϕ_2 , avec $\phi_1 < \phi_2$. Les valeurs obtenues sont synthétisées dans le tableau 4.8.

Nous pouvons formuler différentes hypothèses pour expliquer ces deux barrières et donc les résultats globaux :

1. ϕ_1 est dû à la photoémission depuis les défauts présents dans la bande interdite du silicium amorphe hydrogéné et ϕ_2 est la barrière vue par les électrons de la bande de valence des couches de silicium amorphe hydrogéné.
2. ϕ_1 est dû à la photoémission depuis l'ITO et ϕ_2 est la barrière vue par les électrons de la bande de valence des couches de silicium amorphe hydrogéné.

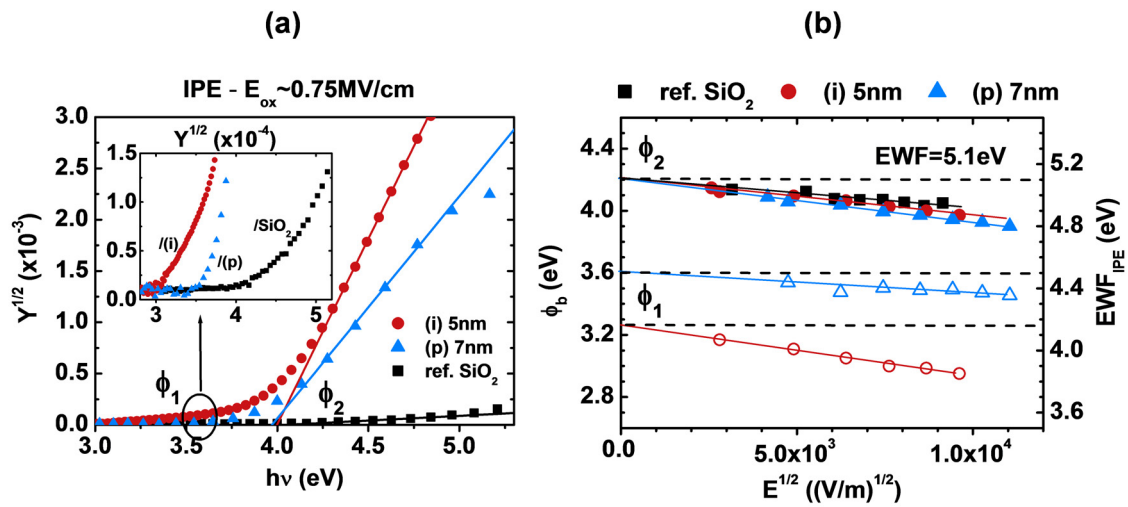


FIGURE 4.28 – (a) Rendements quantiques à la puissance 1/2 en fonction de l'énergie des photons incidents, mesurés par IPE sur différents empilements ITO/a-Si:H/SiO₂/c-Si (photoémission depuis la grille). L'insert est un zoom sur les faibles valeurs de rendements quantiques permettant d'identifier une barrière $\phi_1 < \phi_2$ pour les empilements avec a-Si:H. (b) Hauteurs de barrières ϕ_1 et ϕ_2 des différents empilements en fonction de la racine carrée du champ électrique. L'extrapolation de la barrière à champ nul est indiquée. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde sur l'axe de gauche et par rapport au niveau du vide sur l'axe de droite.

IPE	substrat	grille	
	ϕ (eV)	ϕ_1 (eV)	ϕ_2 (eV)
ref. ITO/SiO ₂	4.3	4.2	
	ϕ (eV)	ϕ_1 (eV)	ϕ_2 (eV)
(i) a-Si:H 5nm	4.3	3.3	4.2
(p) a-Si:H 7nm	4.3	3.6	4.2
(p/i) a-Si:H 7 + 5nm	∅	∅	4.2
(p/i) a-Si:H 7 + 10nm	∅	∅	4.2

TABLE 4.8 – Hauteurs de barrières substrat/SiO₂ et grille/SiO₂ extraites des mesures IPE pour différents empilements ITO/a-Si:H/SiO₂/c-Si. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde. Les extractions pour la grille sont réalisées en considérant un rendement quantique à la puissance 1/2, ce qui correspond à une injection depuis un métal. Une puissance 1/3, plus adaptée à l'extraction du haut de la bande de valence d'un semiconducteur, donne plus d'importance aux faibles rendements quantiques, ce qui a pour effet de diminuer la barrière extraite ϕ_2 de 4.2eV à 3.9eV.

3. ϕ_1 et ϕ_2 sont la conséquence du scindement en deux barrières lié à la présence de charges positives à l'interface a-Si:H/SiO₂. Cela correspond au cas théorique de la figure 3.61. Dans ce cas, ϕ_2 donne la valeur du travail de sortie de l'ITO, indépendamment de la présence de ces charges d'interface.

Ces 3 hypothèses sont confrontées à l'expérience dans le tableau 4.9.

		Hypothèse 1 ϕ_1 : a-Si:H (E_F) ϕ_2 : a-Si:H (BV)	Hypothèse 2 ϕ_1 : ITO ϕ_2 : a-Si:H (BV)	Hypothèse 3 ϕ_1 : ITO ϕ_2 : ITO (Fig. 3.61)
Rendement quantique (Fig. 4.27)	$Y_{a-Si:H} \approx Y_{SiO_2}$ pour ϕ_1 $Y_{a-Si:H} \gg Y_{SiO_2}$ pour ϕ_2	$\odot Y_{(i)a-Si:H} \approx Y_{(p)a-Si:H} \approx Y_{ITO}$ « étrange » \oplus Cohérent	\oplus Bonne cohérence globale	\ominus Incohérent
Valeurs de ϕ_1 et ϕ_2 (Fig. 4.28)	$\phi_1 = 3.3\text{eV}$ pour (i)a-Si:H et $\phi_1 = 3.6\text{eV}$ pour (p)a-Si:H $\phi_2 = 4.2\text{eV}$ pour tous les empilements	\oplus Dépendance avec le dopage a-Si:H : OK \odot Effet de champ : $4.0\text{eV} \lesssim \phi_2 \lesssim 4.6\text{eV}$ \ominus Superposition avec et sans a-Si:H sur fig. 4.28 (b) « étrange »	\oplus Cohérent si $WF_{ITO} = C^{te}$ avec effet de champ ou si WF_{ITO} varie	\odot Trop d'incertitudes pour modéliser $\phi_1(\mathcal{E}_{ox}, Q_{ox})$ et $\phi_2(\mathcal{E}_{ox}, Q_{ox})$ \oplus Cohérent avec $WF_{ITO} = C^{te}$

TABLE 4.9 – Évaluation de la cohérence de chacune des trois hypothèses concernant l'origine des processus IPE en les confrontant aux faits expérimentaux tirés des figures 4.27 et 4.28. Les symboles \oplus , \ominus et \odot indiquent respectivement une bonne cohérence, une incohérence et un avis neutre.

A la vue de ces tableaux, il n'est pas évident de conclure sur l'origine de la photoémission. Nous allons en donner les raisons principales.

Les variations de rendement quantique, au niveau de ϕ_2 , favorisent les hypothèses 1 et 2, dans lesquelles la barrière ϕ_2 est représentative de la position de la bande de valence du silicium amorphe hydrogéné. Néanmoins, ces mêmes hypothèses sont remises en question devant l'analyse des valeurs des hauteurs de barrière. Pour cause, l'obtention d'une valeur identique pour ϕ_2 pour toutes les structures, avec et sans a-Si:H, est en faveur de l'hypothèse 3, dans laquelle les photoélectrons viennent du niveau de Fermi de l'ITO. Plus précisément, en rajoutant la valeur de l'affinité électronique du SiO₂ à la valeur extraite $\phi_2 = 4.2\text{eV}$, on trouve $EF = 5.1\text{eV}$. Or, cette valeur coïncide avec celle extraite par technique C(V) pour l'ITO INES sur biseau de SiO₂ : cela signifierait donc que le travail de sortie de l'ITO est identique quelque-soit le substrat. De plus, il faut noter que

l'extraction est réalisée pour un rendement quantique à la puissance 1/2, ce qui correspond à une injection depuis un métal. Une puissance 1/3, plus adaptée à l'extraction du haut de la bande de valence d'un semiconducteur, donne plus d'importance aux faibles rendements quantiques, ce qui a pour effet de diminuer la barrière extraite à 3.9eV. Il est alors difficile d'expliquer une aussi faible valeur pour une émission depuis la bande de valence des couches d'a-Si:H. En effet, compte-tenu d'un éventuel effet de champ dans la couche a-Si:H dû à des charges à l'interface a-Si:H/SiO₂, nous attendons plutôt une répartition des valeurs de ϕ_2 entre $\sim 4.0\text{eV}$ au minimum et $\sim 4.6\text{eV}$ en fonction des différents empilements de couches d'a-Si:H.

Par ailleurs, la similitude des ordres de grandeur des rendements quantiques, au niveau de ϕ_1 , pour les structures avec et sans a-Si:H, est concordante avec l'hypothèse d'une photoémission depuis l'ITO (hypothèses 2 et 3). L'analyse des valeurs prises par la barrière ϕ_1 pour les différents empilements de grille ne donne malheureusement pas plus de précisions étant donné la complexité de la structure de bande du matériau a-Si:H et des effets d'abaissement de barrière liés aux charges. Il est certes possible de faire un rapprochement entre les variations relatives de ϕ_1 et les variations de EWF déterminées par technique C(V) en 4.2.3.1, ce qui serait en faveur de l'hypothèse 2, mais les écarts absolus ne sont pas rigoureusement respectés¹⁴. Pour mettre clairement en avant une des trois hypothèses, il faudrait idéalement disposer d'une modélisation de la technique IPE sur ce type de structure, ce qui est difficile à obtenir vu la complexité des effets.

4.2.5 Bilan

L'objectif de cette section était de vérifier si le travail de sortie effectif des couches d'ITO issues d'une même recette de dépôt était le même sur un substrat SiO₂ ou sur a-Si:H. Cette question était motivée par la volonté de connaître la valeur de travail de sortie effectif de la couche d'ITO intégrée dans les dispositifs électroniques finaux, contenant des empilements de couches dopées et intrinsèques d'a-Si:H. En effet, est-il pertinent d'optimiser les propriétés volumiques des couches d'ITO sur SiO₂ puis de les intégrer sur le dispositif final ?

Dans la première section 4.1 nous avons mesuré d'importants écarts de travaux de sortie effectif des couches d'ITO en fonction du débit d'oxygène en utilisant les techniques C(V), I(V) et IPE sur biseau de SiO₂. Dans cette section, nous avons intercalé différentes couches de silicium amorphe hydrogéné utilisées dans les cellules HET entre l'ITO et le SiO₂ afin de comprendre l'influence de ces couches sur les résultats obtenus.

Pour pouvoir appliquer la technique C(V) sur biseau de SiO₂ aux nouvelles structures de test imaginées, nous avons d'abord proposé un modèle électrique équivalent des structures ITO/a-Si:H/SiO₂/c-Si, puis nous avons étudié l'applicabilité des méthodes d'extraction du travail de sortie effectif de la grille. A haute fréquence, nous pouvons négliger la réponse capacitive des pièges contenus dans les couches d'a-Si:H et considérer ces dernières comme entièrement désertées de charges libres ; cet empilement revient donc à un bicouche d'oxyde dont l'EOT peut être extrait. En se basant sur les épaisseurs physiques nominales des différents dépôts, ces extractions d'EOT nous ont aussi permis d'estimer la permittivité diélectrique effective de nos couches d'a-Si:H à $\sim 8.5\epsilon_0$.

Ensuite, nous avons mis en évidence l'influence du dopage et des défauts de volume des couches d'a-Si:H sur la valeur de V_{fb} extraite sur ces structures. En utilisant la modélisation des couches a-Si:H du chapitre 2, nos simulations ont montré que le V_{fb}

14. En effet, $\phi_1 = 3.3\text{eV}$ pour (i)a-Si:H donne $EWf = 4.2\text{eV}$ et $\phi_1 = 3.6\text{eV}$ pour (p)a-Si:H donne $EWf = 4.5\text{eV}$, or, les valeurs de EWF déterminées par C(V) sont respectivement de $EWf = 4.35\text{eV}$ et $EWf = 4.8\text{eV}$.

est d'autant moins sensible aux variations de travail de sortie de la couche d'ITO que la couche p à son contact est dopée et défectueuse. Nous avons expliqué ce résultat par l'apparition de charges fixes négatives en volume dans la couche p à mesure que le travail de sortie diminue. Ceci pourrait permettre d'expliquer les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour l'ITO *standard* et *optimisé* : déposés sur SiO_2 ceux-ci montrent un écart de travail de sortie de 0.5eV alors qu'ils ne semblent montrer aucune variation significative lorsqu'ils sont déposés sur un empilement de 7 + 10nm de couche (p/i)a-Si:H.

Nous avons également extrait le travail de sortie effectif de l'ITO INES utilisé dans les cellules HET : déposé directement sur SiO_2 , il vaut $\sim 5.1\text{eV}$. Nous avons ensuite montré une diminution systématique du V_{fb} des caractéristiques $C(V)$ mesurées – jusqu'à 0.7V – sur les dispositifs contenant une couche d'a-Si:H, dopée ou non, entre le métal et le SiO_2 . Nous avons notamment montré que le décalage de travail de sortie effectif résultant pouvait être dû à des charges positives à l'interface a-Si:H/ SiO_2 ; nos résultats expérimentaux ne sont cependant que partiellement expliqués. Il faudrait réaliser des échantillons complémentaires comportant un nombre suffisant d'épaisseurs croissantes d'a-Si:H intrinsèque pour quantifier plus précisément ces charges. Si la quantité extraite expliquait alors en totalité les décalages de V_{fb} par rapport à une référence ITO/ SiO_2 , cela signifierait que le travail de sortie de l'ITO est le même sur SiO_2 et sur a-Si:H. Dans le cas contraire, nous devrions alors considérer soit un phénomène de *Fermi-pinning* dû aux états de surface du silicium amorphe soit la présence de dipôles aux interfaces ITO/ SiO_2 et a-Si:H/ SiO_2 . On pourrait éventuellement essayer d'évaluer la probabilité d'existence de dipôles à l'interface ITO/ SiO_2 en effectuant des simulations *ab initio*.

Nous avons ensuite étudié l'applicabilité de la technique IPE sur nos structures ITO/a-Si:H/ SiO_2 /c-Si. Deux difficultés principales émergent de cette étude. La première est expérimentale : elle consiste à pouvoir discriminer l'origine des photoélectrons émis. Ces derniers peuvent en principe venir soit du niveau de Fermi de l'ITO, soit de la queue de bande de valence des couches d'a-Si:H. La deuxième, théorique, consiste à savoir quel serait l'effet de charges à l'interface a-Si:H/ SiO_2 sur la barrière extraite par IPE. Pour une expérience de photoémission classique d'électrons d'un métal vers un oxyde en contact, la présence de charges dans l'oxyde provoque l'apparition de deux barrières distinctes, dont une seule permet de remonter au travail de sortie. Dans notre cas, d'après des considérations théoriques simples, ces charges pourraient abaisser la barrière extraite à champ nul vue à distance par les électrons de l'ITO. Dans ce dernier cas, les extractions de barrière devraient montrer les mêmes variations que les valeurs de EWF extraites des mesures $C(V)$. Or, expérimentalement, nous obtenons bien deux barrières sur les structures avec a-Si:H : l'une varie tandis que l'autre est identique pour tous les empilements avec et sans a-Si:H. C'est l'extraction d'une deuxième hauteur de barrière de 4.2eV qui soit commune à tous les échantillons, et aussi le fait que celle-ci corresponde au travail de sortie de l'ITO sur SiO_2 qui nous font penser que nous mesurons bien les photoélectrons de l'ITO dans chaque cas. Cependant, l'augmentation importante de rendement quantique obtenue pour les échantillons contenant une ou plusieurs couches d'a-Si:H ferait plutôt penser que les photoélectrons viennent du haut de la bande de valence des couches d'a-Si:H. Cette dernière serait alors plus haute que nous l'avions prévu, c'est-à-dire à 3.9eV du bas de la bande de conduction du SiO_2 . Sans modélisation adaptée, nous ne pouvons donc pas conclure. On pourrait aussi imaginer la réalisation d'échantillons complémentaires plus adaptés pour permettre de vérifier les différentes hypothèses que nous avons émises.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons cherché à savoir jusqu'à quel point les variations des propriétés volumiques de l'ITO pouvaient se répercuter sur des variations de travaux de sortie effectif et sur l'électrostatique en face-avant des cellules HET. Le bilan de cette étude est donné en 4.1.6. Il apparaît que les couples [technique-structure de test] ne sont pas tous sensibles de la même manière aux variations des propriétés volumiques. Ceci est à prendre en compte pour choisir la méthode d'optimisation des couches d'ITO. S'il est pertinent de chercher à optimiser des propriétés volumiques pour améliorer les performances d'un dispositif, autant utiliser une technique qui y soit bien sensible. A ce propos, nous avons montré une corrélation nette du travail de sortie effectif mesuré par technique C(V), I(V) et IPE sur biseau de SiO₂ avec les variations des propriétés structurales, optiques et électriques de l'ITO avec le débit d'oxygène. Notamment, de forts travaux de sortie sur SiO₂ couplés à de bonnes propriétés de conduction et de transparence peuvent être obtenus pour les couches d'ITO optimisées. Il restait à savoir si le travail de sortie effectif de ces mêmes couches était modifié lorsqu'elles étaient déposées sur les couches de silicium amorphe hydrogéné des cellules solaires. Le bilan de cette étude est donné en 4.2.5. Nous avons effectivement identifié un décalage systématique de travail de sortie effectif lorsque des couches d'a-Si:H sont intercalées dans les structures de test de type MOS, entre l'ITO et le SiO₂. Soit le travail de sortie de l'ITO est vraiment différent sur SiO₂ ou sur a-Si:H, soit il existe des charges positives ou un dipôle à l'interface a-Si:H/SiO₂. N'ayant pas pu conclure nous-mêmes sur l'origine de ce décalage, nous avons proposé de réaliser une succession d'échantillons d'épaisseurs d'a-Si:H croissantes pouvant confirmer ou infirmer l'hypothèse de charges. Les structures originales que nous avons réalisées nous ont aussi permis de mettre en évidence l'influence qu'auraient les défauts de volume présents dans les couches dopées de silicium amorphe hydrogéné. Dans nos simulations, ceux-ci écrantent les variations du travail de sortie d'une couche d'ITO en contact; la courbure des bandes dans le silicium à l'équilibre dépend alors essentiellement du dopage de la couche d'a-Si:H. Nous pouvons d'ailleurs penser que cet effet peut être majeur pour le fonctionnement des cellules HET. Devant un tel écrantage électrostatique des couches (p)a-Si:H, nous pouvons même nous interroger sur l'importance de la valeur travail de sortie effectif de l'ITO sur les performances des cellules : cet aspect sera discuté plus en détail dans le chapitre suivant.

Études d'optimisation de l'empilement ITO/a-Si:H des cellules HET de type n

5

Résumé du chapitre

Ce chapitre a pour objectif de fournir des éléments de compréhension du fonctionnement des cellules HET de type n en utilisant les résultats de caractérisation et de simulation des chapitres 2 et 4. Comme nous l'avons vu en introduction, les cellules HET présentent quelques singularités par rapport aux cellules classiques, notamment les hétérojonctions ITO/a-Si:H et a-Si:H/c-Si. Après une définition des facteurs de mérite des cellules, nous présenterons la structure simulée ainsi que les modèles utilisés, en insistant surtout sur la modélisation des deux interfaces ITO/a-Si:H et a-Si:H/c-Si. Ensuite, nous diviserons notre étude de la face avant en deux parties : la première concerne l'optimisation de la couche (p)a-Si:H et l'autre est en rapport avec l'optimisation de la couche TCO. Dans les deux cas, nous commencerons d'abord par présenter les problématiques expérimentales auxquelles nous avons été confrontées ; nous expliquerons ensuite les différents résultats expérimentaux grâce aux outils de simulation et de caractérisation afin de proposer des voies d'optimisation.

SOMMAIRE

Résumé du chapitre	167
5.1 Caractéristiques I(V) d'une cellule photovoltaïque	169
5.1.1 <i>Modèle 2-diodes</i>	169
5.1.2 <i>Définition des facteurs de mérite</i>	170
5.1.3 <i>Influence des paramètres du modèle 2-diodes</i>	171
5.2 Modélisation des cellules HET de type n	173
5.2.1 <i>Considérations géométriques</i>	173
5.2.2 <i>Matériaux</i>	175
5.2.3 <i>Hétérojonction a-Si:H/c-Si</i>	175
5.2.4 <i>Contact TCO/a-Si:H</i>	178
5.3 Optimisation de l'épaisseur de la couche (p)a-Si:H	179
5.3.1 <i>Problématique expérimentale</i>	179
5.3.2 <i>Influence des défauts et du dopage effectif</i>	181
5.3.3 <i>Influence du contact TCO/a-Si:H</i>	184

5.4 Optimisation de la couche TCO	188
5.4.1 <i>Problématique expérimentale</i>	188
5.4.2 <i>Simulation de l'effet du travail de sortie sur les performances des cellules</i>	192
5.4.3 <i>Discussion des résultats d'intégration des TCOs en cellule</i>	195
Conclusion du chapitre	199

5.1 Caractéristiques I(V) d'une cellule photovoltaïque

5.1.1 Modèle 2-diodes

Les caractéristiques I(V) des cellules photovoltaïques peuvent être décrites à l'aide du modèle électrique équivalent bien connu comprenant deux diodes (jonction p/n), une source de courant (photogénération) et une résistance (fuites ohmiques¹) en parallèles ainsi qu'une résistance en série (effet Joule), comme représentés sur le schéma 5.1.

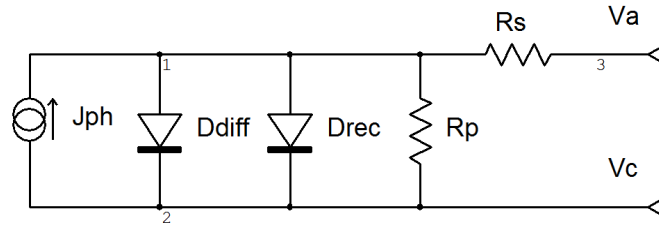


FIGURE 5.1 – Modèle 2-diodes équivalent d'une cellule photovoltaïque à hétérojonctions.

A l'obscurité, la source de courant J_{ph} est éteinte ; les caractéristiques I(V) ont l'allure typique illustrée figure 5.2 (a) en échelle logarithmique. On distingue plusieurs régimes dans lesquels les éléments électriques du modèle ont une influence particulière.

- Pour des tensions $V = V_a - V_c$ négatives, les diodes sont bloquées ; le courant résiduel est la somme des courants de fuite J_{01} et J_{02} , appelés courants de saturation et des fuites ohmiques. Pour donner un ordre d'idée, l'expression générale d'un courant de saturation J_0 pour une jonction p/n classique est [13] :

$$J_0 = qN_C N_V \left(\frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) \exp \left(-\frac{E_G}{kT} \right) \quad (5.1)$$

où N_C et N_V sont les densités d'états effectives des bandes de conduction et de valence ; N_A et N_D sont les concentrations de dopants des régions p et n ; D_n et D_p sont les coefficients de diffusion des électrons et des trous ; τ_n et τ_p sont les durées de vies respectives de ces porteurs ; E_G est l'énergie de gap du semiconducteur ; k est la constante de Boltzmann et T est la température.

En pratique, ces courants de fuite peuvent être très faibles ; le courant inverse d'une cellule réelle peut alors être dominé par d'autres mécanismes de transport, comme les courants tunnels [187], et être surtout conditionné par R_p [188].

- A tension positive, les deux diodes sont passantes ; le courant qui les traverse augmente exponentiellement. On distingue deux pentes, liées aux différents facteurs d'idéalité n_1 et n_2 de ces diodes, appelées respectivement *diode de diffusion* D_{diff} et *diode de recombinaison* D_{rec} . Cette dernière présente un facteur de d'idéalité plus élevé que D_{diff} : $1 < n_1 < 2$; $n_2 > 2.5$ [187]. Les régions d'influence de D_{rec} et D_{diff} sont respectivement d'environ $0 - 0.4V$ et $0.4 - 0.7V$.
- A plus forte tension positive, le courant est limité par la résistance série R_s ; il dépend alors linéairement de la tension.

Sous éclaircissement, les porteurs photogénérés dans la cellule participent au photocourant J_{ph} ; ce dernier s'additionne alors au courant d'obscurité, comme expliqué sur la figure 5.2 (b), représentée en échelle linéaire.

1. Typiquement : les court-circuits de la jonction p/n : bords de la cellule mal isolés, impuretés métalliques dans la jonction...

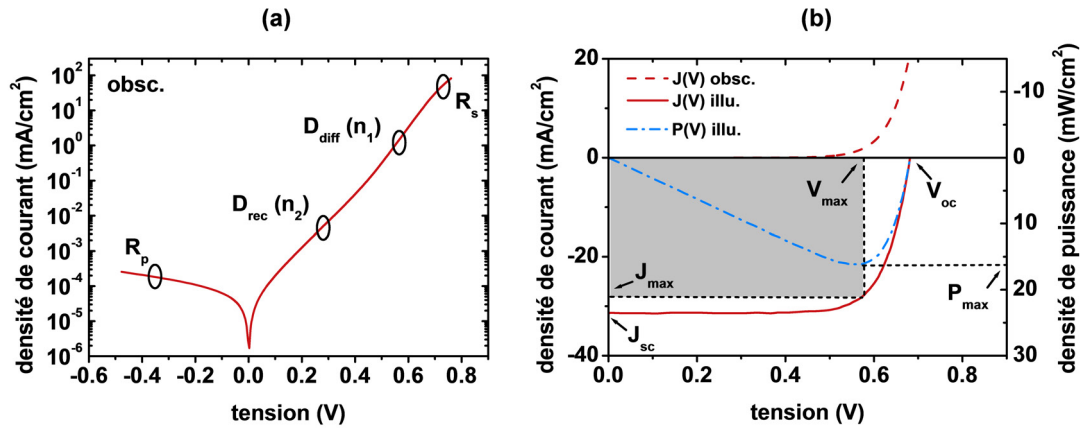


FIGURE 5.2 – (a) Densité de courant à l'obscurité d'une cellule HET de type n en fonction de la polarisation en face avant. Les différentes régions caractéristiques indiquées font référence au modèle 2-diodes équivalent. (b) Densités de courant à l'obscurité et en illumination et densité de puissance correspondante en fonction de la polarisation. Les extractions des paramètres caractéristiques de la cellule solaire sont indiqués.

L'expression générale de la densité de courant traversant la cellule est finalement donnée par :

$$J = \frac{I}{S} = J_{01} \left[\exp \left(\frac{V - R_s J}{n_1 k T} \right) - 1 \right] + J_{02} \left[\exp \left(\frac{V - R_s J}{n_2 k T} \right) - 1 \right] + \frac{V - R_s J}{R_p} - J_{ph} \quad (5.2)$$

où S est la surface de la cellule, I le courant la traversant et $V = V_a - V_c$ la tension à ses bornes.

5.1.2 Définition des facteurs de mérite

On définit trois facteurs de mérite : la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit-ouvert (V_{oc}) et le Facteur de Forme (FF). La détermination de ces facteurs est expliquée figure 5.2 (b). Les performances des cellules, dont leur rendement, sont bien sûr définies à partir des caractéristiques sous éclairement².

J_{sc} est obtenu à $V = 0$. Il est d'autant plus important que J_{ph} est élevé (facteurs optiques) et que les recombinaisons sont faibles (facteurs électriques). Pour augmenter J_{ph} il faut maximiser l'absorption optique dans le substrat cristallin (texturation, réduction de l'ombrage, couche antireflet...) et diminuer les recombinaisons dans les régions de charge d'espace (passivation de surface, qualité des matériaux, effet de champ...) mais également dans les régions neutres.

Le paramètre V_{oc} est obtenu à $J = 0$. Il dépend de la température, de l'éclairement et des fuites mais également du facteur d'idéalité n_1 de la diode de diffusion comme en témoigne la réécriture de l'équation 5.2 :

$$V_{oc} \simeq \frac{n_1 k T}{q} \ln \frac{J_{ph}}{J_0} \quad (5.3)$$

où J_0 représente l'ensemble des fuites. D'après 5.1, J_0 est d'autant plus faible que les régions p et n sont dopées, que la température est faible et que les recombinaisons sont

2. Les caractéristiques obtenues à l'obscurité peuvent être utiles pour l'étude des mécanismes physiques régissant le transport électronique [187].

peu nombreuses (durées de vie élevées). Cette relation donne certes quelques critères qualitatifs pour maximiser le Voc des cellules à homojonction, mais, dans la réalité, ces paramètres sont interdépendants. Il faut par exemple tenir compte de la dégradation de la durée de vie et des mobilités avec le dopage [14]. Par rapport aux cellules à homojonction, de plus fortes valeurs de Voc peuvent être obtenues pour les cellules HET (> 740mV). Ces performances sont liées au principe même de l'hétérojonction et à la présence de couches d'a-Si:H assurant de bons niveaux de passivation des interfaces [17].

FF est obtenu en faisant le rapport entre l'aire grisée $V_{max} \times J_{max}$ et l'aire du rectangle virtuel $Voc \times Jsc$. V_{max} et J_{max} sont les coordonnées du point de puissance maximale P_{max} , déterminé par le maximum de la courbe $J(V) \times V$. Étant plutôt un paramètre « mathématique » que « physique », le FF est difficile à expliquer. De plus, toutes les couches et les interfaces ont une influence sur ce paramètre ; les pertes de FF sont liées à la fois aux recombinaisons, aux fuites ohmiques, et à la résistance série (voir figure 5.3).

Le **rendement** η de la cellule peut être calculé à partir de ces trois facteurs de mérite par la relation :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{lum}} = \frac{Voc \times Jsc \times FF}{P_{lum}} \quad (5.4)$$

où P_{lum} est la puissance lumineuse incidente normalisée à $1000W m^{-2}$ [139].

5.1.3 Influence des paramètres du modèle 2-diodes

L'équation 5.2 étant *implicite*, il est difficile d'en trouver des solutions ; des simulations SPICE [189] peuvent s'avérer utiles pour illustrer l'influence des différents éléments du modèle 2-diodes. Par exemple, les effets à l'obscurité et sous éclaircissement de la résistance série et des fuites ohmiques sont donnés figure 5.3.

On constate que la résistance série a surtout un effet sur le FF alors qu'elle n'en a aucun sur le Voc. Pour cause, en circuit ouvert aucun courant ne sort de la cellule : il n'y a donc pas de chute de tension à ses bornes. Les valeurs expérimentales des résistances séries des meilleures cellules HET sont généralement inférieures à $1\Omega cm^{-2}$. Celles-ci peuvent être extraites par régression linéaire dans la région d'influence, c'est-à-dire dans la plage de polarisations supérieures à V_{max} .

En illumination, l'effet de R_p se porte essentiellement sur le FF, mais affecte également le Voc. L'autre différence majeure avec l'effet de la résistance série est l'augmentation de pente de la courbe dans la région de polarisation $0V - V_{max}$. Les valeurs expérimentales déterminées pour R_p sont généralement comprises entre $10^5\Omega cm^{-2}$ et $10^6\Omega cm^{-2}$. Pour ces valeurs assez élevées, les fuites ohmiques ont peu d'influence en illumination et sont plus facilement quantifiables à l'obscurité : en inverse et à faible polarisation directe.

Pour finir, le tableau 5.1 récapitule les différents paramètres caractéristiques du modèle 2-diodes et indique, par le nombre de croix présentes en face de chacun, l'ampleur de leurs influences respectives sur les facteurs de mérite Jsc, Voc et FF.

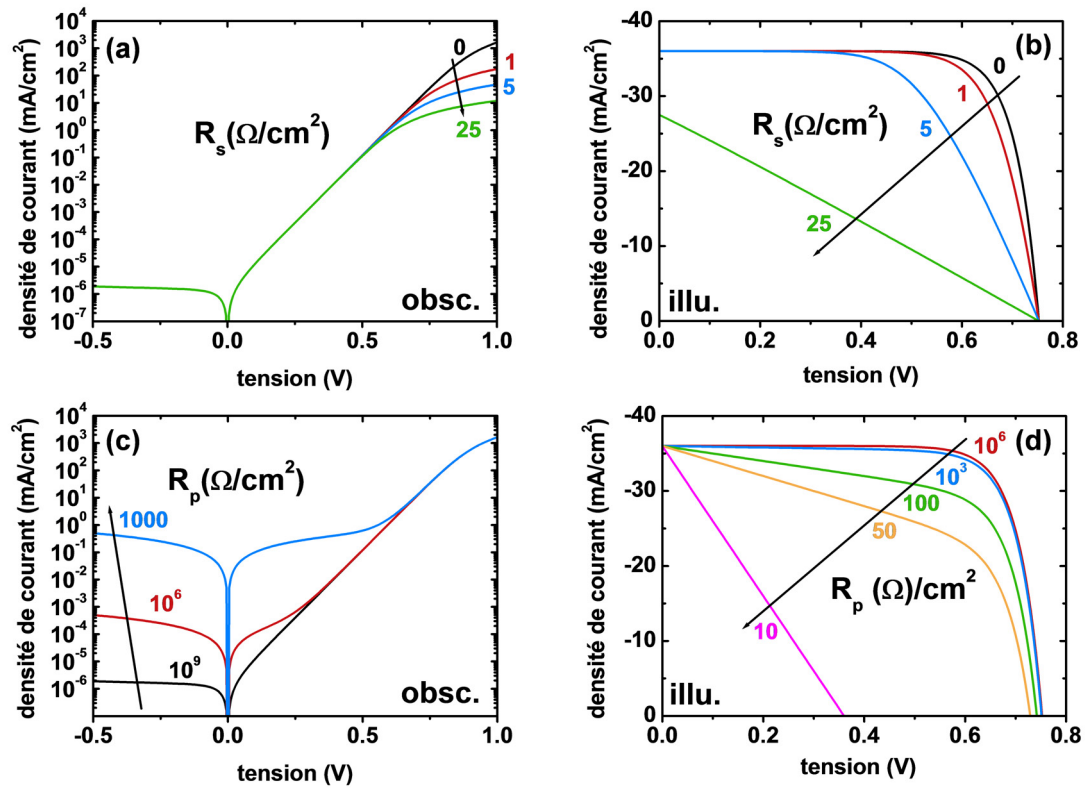


FIGURE 5.3 – Effets de l'augmentation de la résistance série R_s (a et b) et de la résistance parallèle R_p (c et d) sur les caractéristiques courant-tension des cellules photovoltaïques à l'obscurité (a et c) et en illumination (b et d).

	Jsc	Voc	FF
J_{01}		xxx	x
J_{02}		x	xx
R_s			xxx
R_p		x	xx
J_{ph}	xxx		

TABLE 5.1 – Récapitulatif des influences des paramètres du modèle 2-diodes sur les facteurs de mérite d'une cellule photovoltaïque. Le nombre de croix donne la sensibilité du paramètre en question : 0 croix : peu ou pas d'influence ; 1, 2 et 3 croix : influences modérée, forte et très forte. On considère une gamme de variations réaliste pour les valeurs des paramètres, correspondant aux points de fonctionnement des meilleures cellules HET.

5.2 Modélisation des cellules HET de type n

Dans cette partie nous allons décrire la stratégie de simulation que nous avons adoptée pour étudier l'influence des couches a-Si:H et du contact ITO/a-Si:H en face avant des cellules HET de type n .

5.2.1 Considérations géométriques

Simulation 3D, 2D, 1D ?

La surface d'une cellule industrielle classique représentée figure 5.4 est supérieure à $12.5 \times 12.5 \text{ cm}^2$ tandis que son épaisseur est de l'ordre de 150 à 200 μm . De plus, les épaisseurs de couches a-Si:H sont de quelques nanomètres seulement : le maillage vertical des simulations numériques est donc extrêmement resserré dans ces régions et il serait extrêmement coûteux en mémoire et en temps de calcul de simuler les dimensions réelles de la cellule. Nous profitons alors avantageusement des axes de symétrie existants afin de réduire le domaine de simulation.

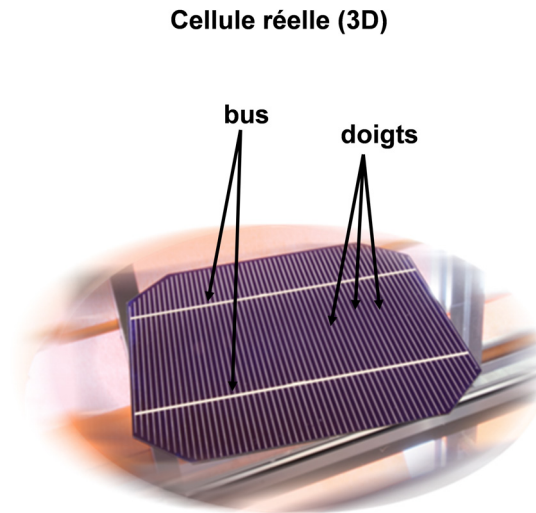


FIGURE 5.4 – Photographie d'une cellule HET de type industrielle classique. Les lignes de métallisation sont constituées de bus et de doigts.

En fait, 97% de la cellule peut être décrite par une structure en deux dimensions (2D) comme illustré sur la figure 5.5 [190]; la régularité d'espacement des doigts métalliques nous permet de simuler seulement la partie entourée en pointillés. Une telle simulation calcule alors rigoureusement l'ombrage des contacts ainsi que la conduction latérale dans les couches minces de TCOs en face avant, comme en témoigne la figure de droite. Cela constitue un avantage par rapport aux simulateurs purement 1D comme PC1D [191], AMPS-1D [78], AFORS-HET [83] et les modèles compacts de circuits [192]. Le choix du simulateur s'est donc porté sur le logiciel commercial ATLAS 2D [69], particulièrement bien adapté à la simulation des caractéristiques $I(V)$ des cellules HET [190].

Le code de représentation graphique des lignes de courant de la figure 5.5 donne une idée sur la direction et sur la répartition du courant dans une cellule HET éclairée. On a une proportion de $1/N$ du courant qui circule dans chaque bande de couleur, avec N le nombre de bandes. En l'occurrence, le gradient de couleur horizontal dans le substrat c-Si indique que les lignes de courant sont verticales et uniformément réparties sur toute la largeur de la structure non-ombragée. Cela peut s'expliquer par une photogénération

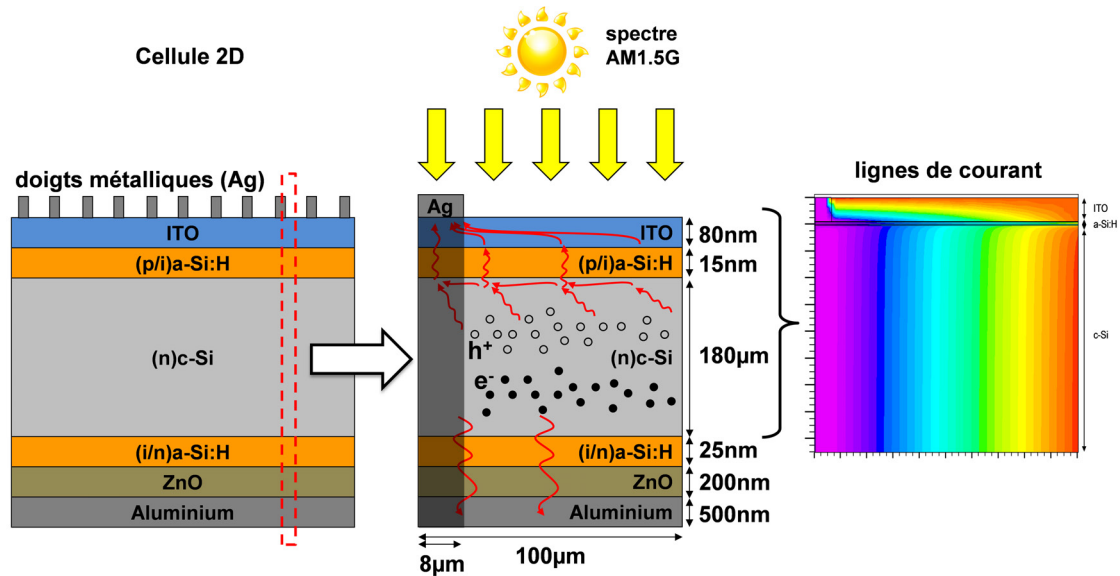


FIGURE 5.5 – (à gauche) Représentation 2D d'une cellule HET de type n classique dans laquelle les bus de métallisation sont omis. La texturation de surface n'est pas prise en compte. (au milieu) Zoom sur une cellule élémentaire déduite de la périodicité de la structure de gauche. La photogénération, le transport latéral des charges et l'ombrage par un doigt métallique sont également représentés. (à droite) Distribution des lignes de courant issues de simulations de la cellule élémentaire du milieu [190]. Le code de représentation graphique des lignes de courant donne une idée sur la direction et sur la répartition du courant. On a une proportion de $1/N$ du courant qui circule dans chaque bande de couleur, avec N le nombre de bandes.

uniforme entre les doigts métalliques et par une faible chute de potentiel latérale dans l'ITO due à une faible résistivité de cette dernière couche³ ($< 0.5\text{m}\Omega\text{cm}$) comparée à la résistivité de l'émetteur de silicium amorphe ($> 10^8\text{m}\Omega\text{cm}$). En conséquence, la conduction latérale s'effectue essentiellement dans l'ITO, comme le confirment les lignes de courant quasi-horizontales dans cette zone.

Les simulations 2D de la figure 5.5 de droite, réalisées avant cette thèse, prenaient certes en compte la résistivité de l'ITO mais pas la structure de bande réelle de ce dernier ni son travail de sortie. Le seul moyen de contrôler à la fois les paramètres *travail de sortie* et *résistivité* dans une telle structure 2D serait de simuler l'ITO comme un semiconducteur dégénéré. Cependant, comme nous l'expliquerons en 5.2.4, les modèles disponibles actuellement ne permettent pas de le faire.

Dans cette thèse nous cherchons essentiellement à étudier l'effet du travail de sortie de l'ITO sur le transport vertical en face avant des cellules. Étant donnée la forte conductivité de l'ITO que nous avons illustrée dans l'avant-dernier paragraphe, il est par conséquent possible de simplifier le problème en considérant un empilement vertical quasi-1D⁴. Dans ce dernier, le doigt métallique est omis ; la couche d'ITO entière constitue alors l'électrode de métal en face avant et possède les mêmes caractéristiques optiques que l'ITO. De cette façon, il est possible de faire varier le travail de sortie. L'ombrage est pris en compte en réduisant l'intensité lumineuse incidente par un facteur adéquat déterminé par le pourcentage de recouvrement des doigts et des bus métalliques

3. A cela, on peut rajouter que l'écartement entre deux doigts métalliques n'est que d'une centaine de microns, ce qui limite les pertes résistives.

4. Silvaco Atlas étant en 2D, la structure est bien décrite en 2D mais du fait de la géométrie considérée, le sens du transport est exclusivement vertical (1D). Nous préférons dans ce cas parler de simulation quasi-1D plutôt que 1D.

(6 – 8%). La perte résistive globale due à la métallisation (Ag) et au transport latéral dans l'ITO est pris en compte au moyen d'une résistance série externe additionnelle d'une valeur arbitraire de $R_{ext} = 0.4 \Omega \text{ cm}^2$.

Les simulations effectuées dans la suite du chapitre adoptent cette modélisation quasi-1D. Nous montrerons notamment qu'il est possible d'expliquer et de reproduire certaines tendances expérimentales, ce qui contribuera à justifier *a posteriori* la modélisation retenue.

5.2.2 Matériaux

Le potentiel électrostatique, la photogénération de porteurs ainsi que les recombinaisons sont calculés en résolvant de manière auto-cohérente les équations de continuité, de Poisson et de transport par dérive-diffusion en chaque nœud du maillage après avoir défini les propriétés des matériaux. Les équations des modèles sont données en détail en 2.2.3.1. Pour le calcul de l'absorption optique et de la photogénération, les paramètres d'entrée sont les indices n et k directement issus des caractérisations de nos matériaux par ellipsométrie [68].

Couches a-Si:H

La modélisation des couches dopées et intrinsèques d'a-Si:H a fait l'objet du chapitre 2 ; nous utiliserons les valeurs de paramètres fournis en annexe. Notamment, l'énergie d'activation de la couche p est de 0.3eV ; étant donnés les paramètres de largeur de bande interdite et d'affinité électronique considérés, cela correspond à un niveau de Fermi situé à $\sim 5.2\text{eV}$ par rapport au niveau du vide. A noter que la couche n en face arrière est une couche effective dont les paramètres sont ajustés de façon à ce que son niveau de Fermi à l'équilibre soit aligné avec celui du substrat cristallin.

Substrat silicium

Nous utiliserons une description assez simple du silicium cristallin ; ses paramètres principaux sont résumés en annexe. Le dopage n est constant et vaut $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; la largeur de bande interdite vaut 1.12eV ; les recombinaisons dans le substrat sont de type SRH [13] et Auger [193]. Les défauts dans la bande interdite sont beaucoup moins nombreux que dans le silicium amorphe : on considèrera des pièges au milieu de la bande interdite et une durée de vie SRH en volume fixée à 1ms. Des modèles supplémentaires sont toutefois nécessaires pour prendre en compte la réduction de la mobilité des porteurs présents dans la couche d'inversion à l'interface a-Si:H/c-Si. Les mobilités des électrons et des trous y sont affectées par la présence d'un fort champ électrique et par une importante concentration de porteurs comparée au volume du matériau⁵. Nous utilisons le modèle de mobilité de Klaassen⁶ [194, 195] ; nous fixons aussi une vitesse de saturation [196] pour les électrons de $1.1 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ et pour les trous de $9.5 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$.

5.2.3 Hétérojonction a-Si:H/c-Si

Alignement de bandes et transport électronique

Dans les simulations, l'alignement des bandes à l'interface a-Si:H/c-Si est réalisé selon la règle de l'affinité électronique [197]. Les différences d'affinité électronique et de

5. Les mobilités maximales respectives des électrons et des trous dans le volume du silicium sont d'environ $1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}$ et $500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}$.

6. Nous utilisons les paramètres par défaut fournis par le simulateur [69].

largeur de bande interdite entre les deux semiconducteurs provoquent l'apparition de discontinuités au niveau des bandes de conduction ΔE_C et des bandes de valence ΔE_V , comme illustré sur le schéma de la figure 5.6. On les calcule de la façon suivante :

$$\Delta E_C = \chi_{c-Si} - \chi_{a-Si:H} \quad (5.5)$$

$$\Delta E_V = E_{G_{a-Si:H}} - E_{G_{c-Si}} - \Delta E_C \quad (5.6)$$

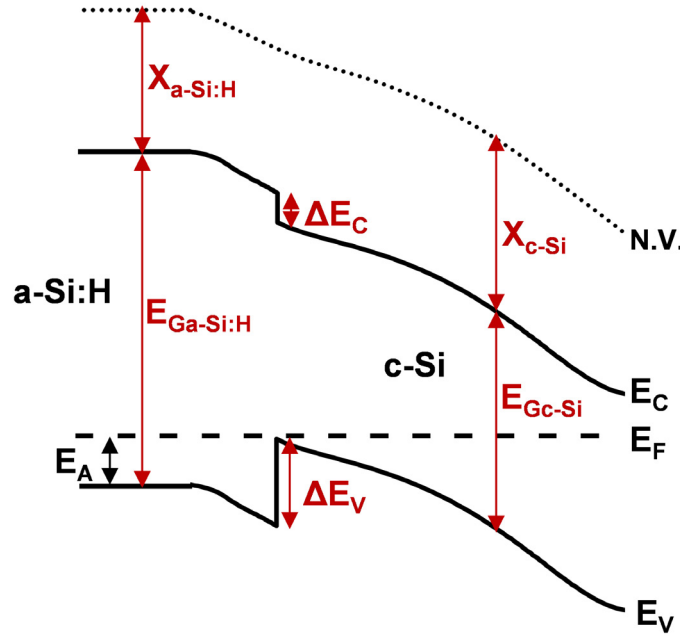


FIGURE 5.6 – Diagramme de bande à l'équilibre d'une hétérojonction (p)a-Si:H/(n)c-Si.

L'affinité électronique et la largeur de bande interdite du silicium cristallin étant bien connues et valant respectivement 4.05eV et 1.12eV, les valeurs de ΔE_C et ΔE_V dépendent alors des paramètres de bande des couches de silicium amorphe hydrogéné. Étant donnée la structure de bande complexe des couches d'a-Si:H, ces derniers constituent des paramètres d'ajustement. Quelles discontinuités de bandes et quels mécanismes de transport devons-nous alors considérer à cette interface dans nos simulations ?

Ces discontinuités de bandes constituent des barrières de potentiel que les porteurs peuvent franchir par différents mécanismes physiques [187, 198] : par effet thermoïonique, par effet tunnel, par *hopping* via les défauts du silicium amorphe hydrogéné ou par une combinaison de ces trois phénomènes. Les mécanismes thermoïoniques et tunnel sont représentés figure 5.7 (a). Dans l'exemple donné, la barrière représentée est celle que doivent franchir les trous photogénérés dans le substrat silicium pour être collectés en face avant de la cellule ; on comprend alors que leur extraction est d'autant plus aisée que la hauteur de barrière est faible et que le mécanisme tunnel est efficace. Pour l'illustrer, nous montrons les caractéristiques I(V) de cellules simulées pour deux valeurs de hauteur de barrière ΔE_V , en considérant seulement un mécanisme thermoïonique ou bien en considérant une combinaison du mécanisme tunnel et thermoïonique [69]. La figure 5.7 (b) montre l'apparition d'une caractéristique en forme de « S » à partir d'une certaine hauteur de barrière : le mécanisme thermoïonique n'est plus suffisant pour permettre une collection optimale [198–201]. De même, ces simulations montrent aussi qu'il est possible de rendre compte de manière effective du mécanisme tunnel à cette interface

en utilisant un modèle thermoïonique et une valeur plus faible de hauteur de barrière. Notons que cette forme en « S » n'a pas été observée sur les caractéristiques expérimentales des cellules considérées dans cette thèse ; on peut faire deux hypothèses :

1. $\Delta E_V \gg 0.5\text{eV}$; un mécanisme tunnel est alors nécessaire ;
2. $\Delta E_V \ll 0.5\text{eV}$; un mécanisme tunnel n'est alors pas nécessaire.

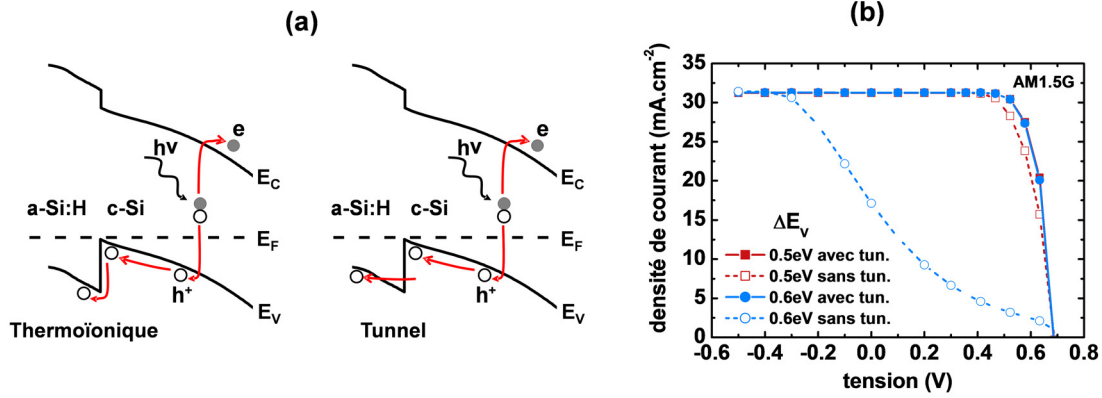


FIGURE 5.7 – (a) Diagrammes de bandes représentant les mécanismes de transport possibles à l'interface a-Si:H/c-Si pour les trous photogénérés dans la cellule : (à gauche) mécanisme thermoïonique (à droite) mécanisme tunnel. (b) Caractéristiques I(V) de cellules HET simulées en condition d'éclairement pour deux hauteurs de barrières des trous à l'interface a-Si:H/c-Si : $\Delta E_V = 0.5\text{eV}$ (symboles carrés) et $\Delta E_V = 0.6\text{eV}$ (symboles ronds) ; deux cas sont représentés : mécanismes tunnel et thermoïonique (symboles pleins) et thermoïonique uniquement (symboles vides).

Nous avons fait le choix de fixer $\Delta E_C = 0.2\text{eV}$ et $\Delta E_V = 0.38\text{eV}$ en accord avec des mesures électriques de conductance planaire [202]. Les paramètres de bande interdite et d'affinité électronique correspondants valent : $E_{G_{a-Si:H}} = 1.7\text{eV}$ et $\chi_{a-Si:H} = 3.85\text{eV}$. Pour ces valeurs de hauteur de barrière, le mécanisme tunnel a une influence négligeable sur les caractéristiques I(V) ; nous pouvons ainsi simplifier la modélisation et utiliser uniquement un mécanisme thermoïonique.

Recombinaisons

Les recombinaisons à l'interface a-Si:H/c-Si sont dues à la présence d'une densité non-nulle de pièges d'interface (Dit) dans la bande interdite du substrat silicium. Néfastes aux performances des cellules solaires, ces recombinaisons peuvent être réduites en améliorant la passivation de l'interface. Notamment, l'optimisation du dépôt de la couche d'a-Si:H intrinsèque permet d'abaisser la densité de pièges en-dessous de 10^{11}cm^{-2} voire 10^{10}cm^{-2} [203, 204] ce qui permet l'obtention de tensions de circuit-ouvert (Voc) relativement élevées [22, 78, 205]. Nous n'avons pas pour objectif de redémontrer l'influence des Dit sur les performances des cellules HET, cependant la prise en compte de ces recombinaisons est nécessaire pour calibrer le Voc des caractéristiques simulées par rapport aux mesures. Nous fixerons notamment une densité de pièges d'interface effective de 10^{11}cm^{-2} au centre de la bande interdite du silicium possédant des sections efficaces de capture de 10^{-14}cm^2 pour une épaisseur de couche (i)a-Si:H de 6.3nm.

5.2.4 Contact TCO/a-Si:H

La problématique de la simulation du contact ITO/a-Si:H est mise en avant dans un article de Kanevce et Metzger [198] publié en 2009. Si l'on considère la structure de bandes réelle de l'ITO, on s'aperçoit que les trous photogénérés dans le substrat de silicium cristallin rencontrent une très haute barrière de potentiel $\phi_h \sim 3\text{eV}$ après leur passage dans la couche (p)a-Si:H, comme représenté figure 5.8 (a). La valeur de cette barrière est telle que la probabilité de passage par mécanisme thermoïonique est quasi-nulle. Dans ce cas, Kanevce et Metzger montrent que l'on obtient des caractéristiques

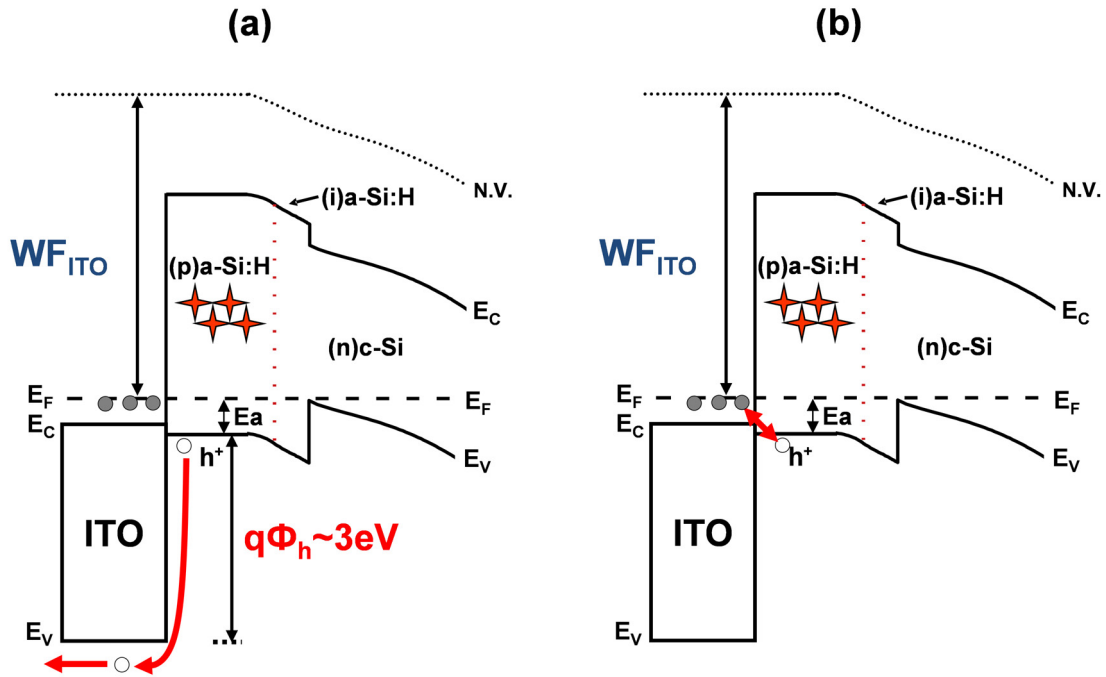


FIGURE 5.8 – Diagrammes de bandes représentant les mécanismes de transport possibles à l'interface ITO/a-Si:H pour les trous photogénérés dans la cellule : (a) passage de la barrière ϕ_h par effet thermoïonique (b) transport tunnel bande à bande des électrons de l'ITO dans la couche a-Si:H et recombinaison avec les trous. Le cas représenté correspond à un travail de sortie de l'ITO égal à celui du silicium amorphe en contact.

I(V) simulées en forme de « S ». Pour expliquer le bon fonctionnement des cellules HET il faut donc considérer un autre mécanisme représenté figure 5.8 (b). En effet, la proximité des états de la bande de conduction de l'ITO et des états de la bande de valence de la couche (p)a-Si:H suggère une recombinaison des électrons de l'ITO avec les trous photogénérés dans la cellule par effet tunnel bandes à bandes.

Les simulations proposées par Kanevce et Metzger pour prendre en compte cet effet ne s'appuient néanmoins que sur un modèle compact PSpice de diode tunnel. En fait, étant donné la complexité de la densité d'états présente dans la bande interdite de la couche (p)a-Si:H, aucune modélisation physique du transport tunnel à l'interface ITO/a-Si:H n'a encore été proposée dans la littérature. La solution adoptée consiste à simuler la couche ITO comme un métal : les trous des couches a-Si:H peuvent alors directement se recombinaison avec les électrons de l'ITO métallique. C'est notamment la solution que nous avons adoptée dans cette thèse. En s'appuyant sur les résultats des caractérisations du chapitre 3, nous montrerons que cette modélisation est suffisante pour expliquer les tendances expérimentales observées.

Nous simulerons donc l'ITO comme un contact Schottky (voir 2.2.3.4) dont la valeur de travail de sortie est un paramètre effectif que nous ferons varier. Nous considérerons par défaut une recombinaison infinie des porteurs au contact, ce qui peut être équivalent à faire l'hypothèse que le mécanisme tunnel bande à bande réel n'est pas limitant. Nous discuterons notamment de cette hypothèse dans la suite du chapitre en 5.3.3.

Le contact TCO/(n)a-Si:H en face arrière est simulé de la même façon, en fixant un travail de sortie de 4.3eV, ce qui correspond à la position du niveau de Fermi à l'équilibre dans le substrat cristallin n et aussi dans la couche effective (n)a-Si:H que nous avons considérée.

5.3 Optimisation de l'épaisseur de la couche (p)a-Si:H

5.3.1 Problématique expérimentale

Des cellules ont été fabriquées avec différentes combinaisons d'épaisseurs de couches d'a-Si:H dopées p et intrinsèques comme représenté sur la figure 5.9, dans l'optique d'optimiser les performances des HET [206] – notamment le FF et Jsc. Les épaisseurs indiquées correspondent aux épaisseurs obtenues sur substrat texturé, c'est-à-dire à celles que l'on trouve en flanc de pyramide. On les calcule à partir des épaisseurs mesurées par ellipsométrie [68] de couches témoins déposées sur substrat poli : du fait des géométries différentes, nous avons divisé ces dernières par un facteur empirique de 1.6 [207].

Ces cellules ont une surface de 104cm^2 et sont réalisées à partir de substrats de silicium cristallin de type n . Ces substrats ont une résistivité comprise entre 1 et $5\Omega\text{cm}$ et sont texturés aléatoirement en surface. Pour plus de détails sur le procédé de fabrication, on pourra se référer à [25].

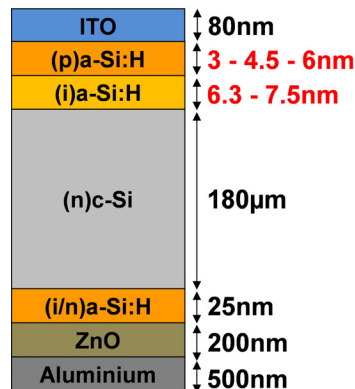


FIGURE 5.9 – Structure des cellules HET fabriquées dans le but d'optimiser le Facteur de Forme (FF) et la densité de courant de court-circuit (Jsc). La texturation de surface n'est pas représentée mais est bien présente sur les cellules fabriquées. Les différentes combinaisons d'épaisseurs de couches d'a-Si:H dopées et intrinsèques sont indiquées en rouge et séparées par des tirets. La texturation de surface n'est pas représentée sur le schéma.

Les résultats d'extraction des paramètres $I(V)$ de ces cellules en condition d'éclairement AM1.5G [139] sont donnés figure 5.10. Alors que les variations concernant Jsc et Voc sont attendues, les variations pour le FF sont plus difficiles à comprendre.

Jsc

Sur la figure 5.10 (a), on voit que Jsc décroît à mesure que l'épaisseur totale d'a-Si:H augmente. C'est un résultat bien connu qui s'explique par l'augmentation de l'absorp-

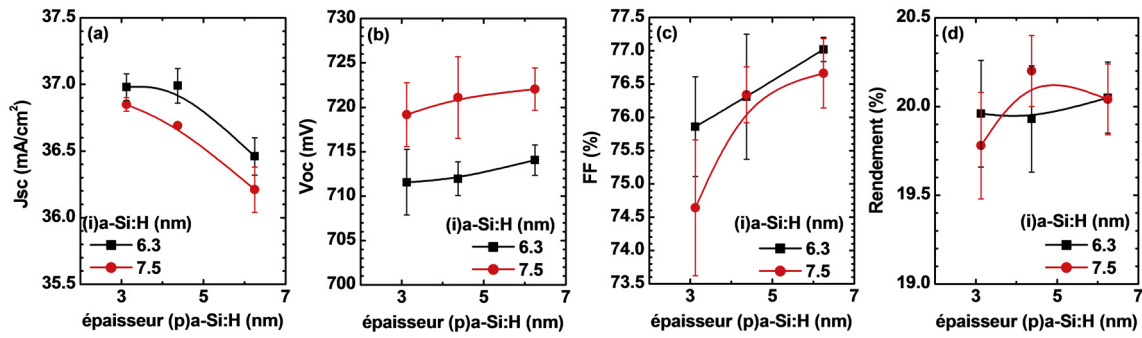


FIGURE 5.10 – Paramètres $I(V)$ des cellules mesurées en condition d'éclairement $AM1.5G$ [139] en fonction de l'épaisseur de couche p et pour des épaisseurs de couche i de 6.3nm et 7.5nm. Le simulateur solaire utilisé est de type AESCUSOFT. Pour chaque épaisseur, trois cellules ont été réalisées : les points et les barres d'erreur associées correspondent respectivement aux valeurs moyennes et aux écart-types des données.

tion optique parasite de l'émetteur [207]. En effet, les charges photogénérées dans les couches a-Si:H se recombinent avant d'être collectées du fait de la présence d'une importante quantité de défauts et ne participent donc pas au photocourant.

Voc

Ensuite, figure 5.10 (b), on remarque que V_{oc} croît lorsque l'épaisseur de la couche i augmente, quelle que soit l'épaisseur de couche p . Ce phénomène peut être attribué à une meilleure passivation de l'interface a-Si:H/c-Si, comme cela est suggéré dans la littérature [102].

FF

La figure 5.10 (c) montre de meilleurs FF lorsque la couche i est de 6.3 par rapport à 7.5nm, ce qui peut s'expliquer aisément par l'augmentation de la résistance série de l'émetteur avec l'épaisseur. Néanmoins, cette tendance est faiblement significative. Il est plus surprenant que le FF augmente de 1.5% lorsqu'on double l'épaisseur de couche p de 3 à 6nm et cela pour les deux épaisseurs de couche i : les raisons de cette augmentation ne sont pas clairement explicitées dans la littérature [207]. Pour mieux comprendre l'origine de cette variation, la Résistance série (R_s) de chaque cellule a été extraite par régression linéaire des courbes $I(V)$ en condition d'illumination dans la région d'influence de R_s : $V > V_{max}$ ⁷ (voir 5.1). Les résultats de ces extractions sont donnés figure 5.11. On voit que les variations du FF sont clairement corrélées à celles de R_s . Comment expliquer, alors, que l'augmentation de l'épaisseur de couche p s'accompagne d'une diminution de résistance série ?

Si la conductivité de la couche p ne dépend pas de l'épaisseur, alors l'un des deux scénarios suivants doit s'appliquer :

1. La résistance de la couche p est négligeable par rapport aux résistances des autres couches et des interfaces. Par conséquent, le transport à travers l'émetteur ne devrait pas être un facteur limitant et les variations de FF devraient être négligeables.

7. Il existe des techniques plus adaptées pour extraire R_s [208] ; celle-ci est la seule que nous pouvions utiliser à ce moment.

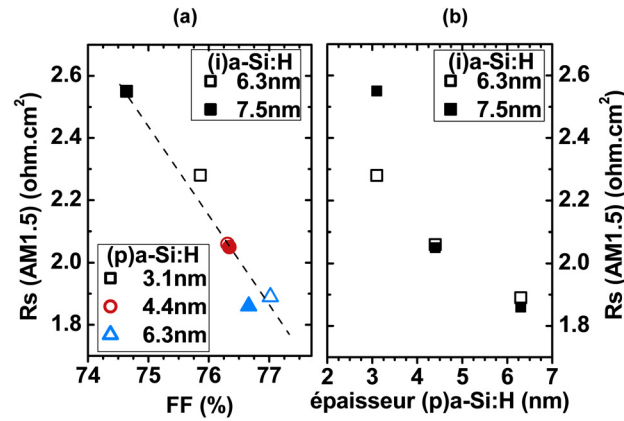


FIGURE 5.11 – Résistances séries (R_s) des cellules sous illumination en fonction (a) du FF de la cellule et (b) de l'épaisseur de couche p . Par souci de clarté, seules les valeurs moyennes sont données. Les symboles pleins (vides) correspondent au cas d'épaisseur de couche i de 7.5nm (6.3nm).

2. La résistance de la couche p n'est pas négligeable par rapport aux autres résistances. Par conséquent, l'augmentation de l'épaisseur de la couche p devrait s'accompagner d'une augmentation de sa propre résistance. La résistance série totale devrait alors augmenter, ce qui devrait faire chuter le FF.

On voit bien qu'aucun de ces scénarios ne correspond aux résultats expérimentaux des figures 5.10 et 5.11. Nous pouvons en déduire que la conductivité de la couche p dépend de l'épaisseur ou qu'il s'agit d'effets de courbure de bande. Dans la suite, nous allons discuter de l'origine de cette dépendance.

5.3.2 Influence des défauts et du dopage effectif

Dans cette section, nous allons faire le point sur l'influence du dopage et des défauts des couches a-Si:H sur les performances des cellules.

Influence du rapport de concentrations dopants/défauts

Dans une étude préliminaire [209], nous avons illustré l'influence du rapport de concentrations de dopants et de défauts présents dans le volume d'a-Si:H (N_{DOP}/N_{GD}) sur les performances des cellules. Nous avons notamment identifié trois régimes différents caractérisés par une dégradation des performances, due aux défauts de volume, respectivement importante, faible ou inexistante (voir figure 5.12) :

1. $N_{DOP} \ll N_{GD}$: tous les paramètres I(V) sont affectés (J_{sc} , V_{oc} , FF).
2. $N_{DOP} \sim N_{GD}$: on note surtout une chute de FF.
3. $N_{DOP} \gg N_{GD}$: les défauts ne jouent plus sur les performances.

Comme on l'a déjà vu dans le chapitre 2, ces régimes sont en fait dictés par la position du niveau de Fermi dans la couche, c'est-à-dire par E_A , pour une densité de défauts donnée. Lorsque celle-ci augmente, le niveau de Fermi entre dans la région énergétique correspondant au maximum de densité d'états de défauts profonds. Les recombinaisons en volume augmentent alors fortement, comme l'illustrent les courants de saturation simulés à l'obscurité⁸ de la figure 5.12 (a) ainsi que la figure 5.13. Ces recombinaisons

8. On peut voir que le courant inverse mesuré est plus élevé que dans les simulations. Cela s'explique par une prépondérance des fuites ohmiques symbolisées par R_p en 5.1. Or, ces dernières ne sont pas prises en compte dans les simulations.

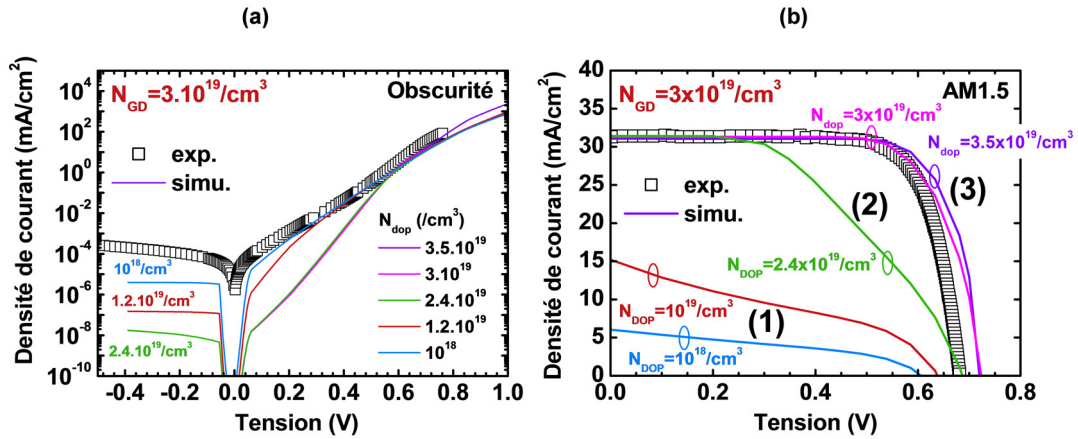


FIGURE 5.12 – Simulation des caractéristiques $I(V)$ à l'obscurité (a) et en condition d'éclairement AM1.5G [139] (b) en fonction du dopage N_{DOP} de la couche (p)a-Si:H des cellules HET (lignes). La densité de défauts profonds dans la couche (p)a-Si:H est fixée à $N_{GD} = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Il s'agit de simulations en 2D ; la condition limite pour le potentiel au contact ITO/a-Si:H est de type ohmique (voir 2.2.3.4). Les trois régimes de courbes identifiés par (1), (2) et (3) sont commentés dans le texte. Une mesure de cellule HET de surface $\sim 100 \text{ cm}^2$ est donnée dans chaque cas (a) et (b) pour comparaison (symboles).

dégradent la collecte des porteurs photogénérés provenant du substrat cristallin : J_{sc} , FF et V_{oc} s'en trouvent fortement diminués. La chute de FF peut aussi être expliquée par la diminution de la concentration de porteurs libres dans la couche d'a-Si:H, qui provoque une élévation significative de sa résistivité.

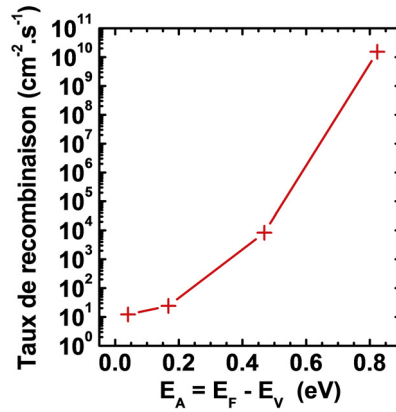


FIGURE 5.13 – Taux de recombinaison de l'empilement d'émetteur a-Si:H extrait des simulations des cellules HET en fonction de l'énergie d'activation de la couche (p)a-Si:H.

Le régime 2 est le plus réaliste ; c'est celui que nous avons choisi dans nos simulations en prenant $\beta = N_{DOP}/N_{GD} = 1$ dès le chapitre 2. Nous le gardons fixe quelle que soit l'épaisseur.

Remarque En réalité, les premiers nanomètres de la couche p ne sont pas stables : dans cette région, appelée *couche d'incubation* [91], l'efficacité d'incorporation du dopage peut dépendre de l'épaisseur. Il est donc probable que le dopage de la couche puisse augmenter avec l'épaisseur déposée, ce qui n'est pas pris en compte dans les simulations : les modèles sont calibrés sur des couches épaisses dont le dopage peut être

considéré uniforme. Pour cause, nous avons vu en 2.3.3 qu'il était difficile de caractériser la conductivité de couches aussi fines. Pour améliorer la modélisation, il serait intéressant de combiner des simulations du procédé de dépôt des couches a-Si:H aux simulations électriques. De même, comme nous l'avons déjà suggéré, il faudrait idéalement disposer de données de spectroscopie des défauts en fonction de l'épaisseur des couches déposées.

Influence du dopage effectif en condition de bandes plates

La condition limite sur le potentiel au contact de l'émetteur, en fixant le niveau de Fermi dans les premiers nanomètres de la couche, peut fortement influencer sur l'équilibre dopants/défauts. Dans l'étude précitée [209], une condition limite idéale était considérée. Elle consistait à fixer un travail de sortie supérieur à celui de la couche p , ce qui était alors favorable à l'accumulation des porteurs à l'interface quelle que soit la concentration de défauts ou de dopants.

Nous allons maintenant étudier le cas d'une condition de bandes plates au contact. De cette manière, nous nous affranchissons de l'influence du travail de sortie de l'ITO et nous pouvons alors isoler l'effet des défauts et du dopage effectif de la couche p sur les performances des cellules.

Pour faire varier le dopage effectif, nous avons choisi de faire varier la concentration de dopants en même temps que la concentration de défauts profonds, ce qui correspond à $\beta = 1$. Le niveau de Fermi suit alors les variations du minimum de densité d'états situé à l'intersection des queues de bande de valence et de la gaussienne d'états donneurs⁹. Les paramètres $I(V)$ issus des simulations de cellules complètes correspondantes sont donnés figure 5.14. L'énergie d'activation de la couche p varie dans une gamme de valeurs réalistes de 0.2 à 0.5 eV tandis que les épaisseurs de couche p varient de 3 à 9 nm.

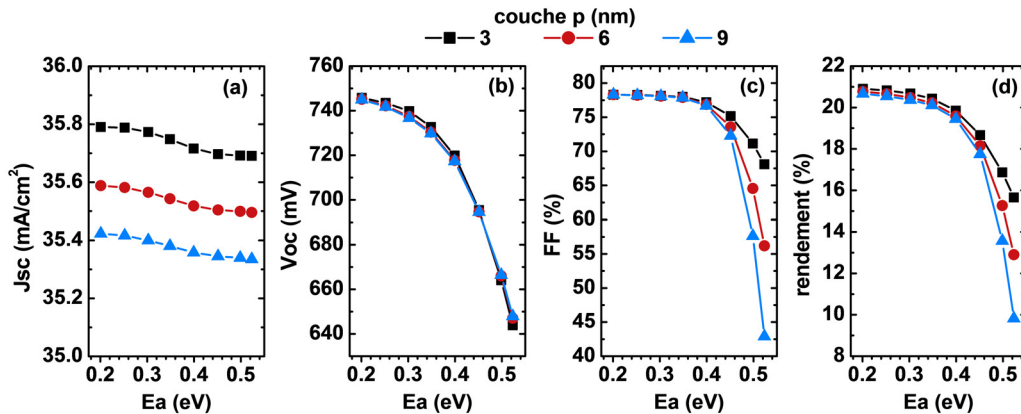


FIGURE 5.14 – Paramètres $I(V)$ issus des simulations de cellules HET en condition d'éclairement en fonction de l'énergie d'activation de la couche (p)a-Si:H. Trois cas d'épaisseur (p)a-Si:H sont représentés : 3nm (carrés), 6nm (ronds) et 9nm (triangles). Il s'agit de simulations en 1D ; la condition limite pour le potentiel au contact ITO/a-Si:H est de type bandes plates (voir 2.2.3.4).

On constate au premier abord que la diminution de l'épaisseur de couche p s'accompagne bien d'une augmentation de J_{sc} , ce qui est l'un des objectifs principaux de l'optimisation de l'émetteur. On voit ensuite que l'augmentation du dopage de la couche

9. Voir 2.3.1.3.

p de la cellule, autrement dit de son émetteur, s'accompagne d'une élévation de V_{oc} , liée à l'accroissement de la tension interne de la diode¹⁰. L'optimum de rendement s'obtient notamment pour un dopage de couche p le plus important possible, toutefois, on voit que l'amélioration des performances finit par saturer pour les forts dopages. Cette saturation est essentiellement due à celle du FF (figure 5.14 (c)). Cela peut s'expliquer en modélisant la cellule par une succession de résistances de couches et d'interfaces en série. Lorsque le dopage est important, on améliore certes la conductivité de la couche (p)a-Si:H mais, au-delà d'une certaine limite, sa résistance équivalente devient négligeable et les autres couches et interfaces deviennent à leur tour limitantes : la résistance série totale de la cellule reste alors constante.

Arrêtons-nous maintenant sur les variations de FF en fonction de l'épaisseur dans la région de limitation par la couche p , c'est-à-dire pour $E_A > 0.4\text{eV}$. On constate que plus la couche est épaisse, plus le FF est dégradé, du fait d'une résistance effective plus importante : c'est le comportement attendu lorsque la conductivité de la couche p est constante quelle que soit l'épaisseur. Dans ce cas en effet, l'augmentation de l'épaisseur de couche p s'accompagne d'une augmentation de résistance série, ce qui fait chuter le FF. Cette hypothèse de simulation, notamment la condition de bandes plates au contact ITO/a-Si:H, ne permet donc pas d'expliquer les résultats expérimentaux vus en 5.3.1 pour le FF. Dans la suite, nous allons montrer qu'en prenant en compte le travail de sortie de l'ITO, nos simulations sont néanmoins capables de rendre compte de ces variations expérimentales de FF avec l'épaisseur de couche p .

5.3.3 Influence du contact TCO/a-Si:H

Nous allons maintenant voir qu'il est nécessaire de prendre en compte l'effet électrostatique du travail de sortie de l'ITO en contact avec la couche p pour expliquer les résultats expérimentaux précédents.

Des simulations de cellules complètes ont été réalisées en faisant varier cette fois-ci le travail de sortie de l'ITO, alors considéré comme un métal, de part et d'autre de la position du niveau de Fermi dans la couche p d'a-Si:H. Ce dernier est estimé à $\sim 5.2\text{eV}$ par rapport au niveau du vide d'après les paramètres choisis pour cette couche¹¹. L'épaisseur de la couche i est fixée à 6.3nm , tandis que l'épaisseur de couche p varie de 3nm à 50nm . Cette dernière valeur de 50nm ne correspond pas à une réalité expérimentale mais représente un cas extrême qui sera utile dans la suite du raisonnement pour montrer l'effet de saturation des performances cellules pour les couches p épaisses.

Cohérence avec la valeur de travail de sortie caractérisée sur SiO_2

Comme l'attestent les résultats de la figure 5.15, nous avons pu reproduire les tendances expérimentales observées en 5.3.1 en utilisant la modélisation des couches de silicium amorphe hydrogéné du chapitre 2 et en utilisant une valeur de travail de sortie de l'ITO de 5.1eV . Soulignons que cette dernière valeur est en parfait accord avec celle que nous avons extraite pour l'ITO INES en utilisant les techniques C(V) sur biseau de SiO_2 et IPE (voir chapitre 3). Pour rappel, celle-ci était de $5.05 \pm 0.05\text{eV}$. Les mesures

10. Rappelons que ces simulations n'ont pas pour objectif de prendre en compte la diminution éventuelle du rapport $\beta = N_{DOP}/N_{GD}$ du fait de la diminution de l'efficacité de dopage ni la chute de passivation de l'interface dans les cas de forts dopages [77], et qui conduiraient à une saturation plus franche du V_{oc} voire à une diminution de celui-ci.

11. Ce choix est cohérent par rapport aux valeurs généralement reportées dans la littérature pour le travail de sortie de l'ITO [131] (voir chapitre 3).

C(V) réalisées sur diodes ITO/c-Si indiquent quant à elles des valeurs beaucoup plus faibles, en l'occurrence : 4.7eV pour l'ITO INES.

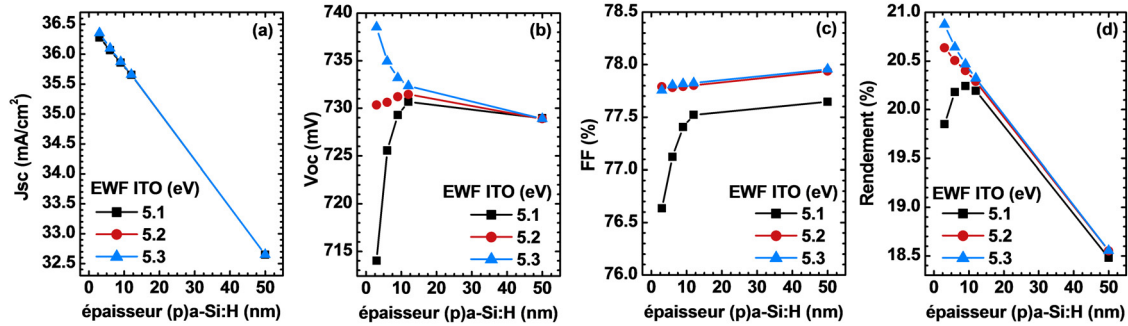


FIGURE 5.15 – Paramètres I(V) de cellules HET simulées en fonction de l'épaisseur de couche p et pour une épaisseur de couche i de 6.3nm. Le travail de sortie effectif (EWF) de l'ITO varie de 5.1 à 5.3eV. Il s'agit de simulations en 1D; la condition limite pour le potentiel au contact ITO/a-Si:H est de type Schottky (voir 2.2.3.4).

Influence du travail de sortie

Comme le montre la figure 5.15 (a), seules les variations de J_{sc} sont indépendantes du travail de sortie de l'ITO, en cohérence avec l'explication donnée en 5.3.1 : il s'agit bien exclusivement d'un phénomène d'absorption optique. Le EWF de l'ITO joue par contre un rôle important pour les autres paramètres I(V) comme on le voit figures 5.15 (b) et 5.15 (c). Pour le comprendre, il est nécessaire de rappeler le mécanisme de formation du contact ITO/a-Si:H.

De façon générale, lorsqu'un contact est formé entre une couche semiconductrice et une électrode métallique, il se produit un transfert de charges jusqu'à ce que l'équilibre électrostatique soit atteint. En fonction de la valeur du travail de sortie de l'électrode, il se produit une désertion ou une accumulation de porteurs accompagnées d'une courbure locale des bandes d'énergie comme illustré figure 5.16 (a) et (b). Dans notre cas particulier d'épaisseurs nanométriques d'a-Si:H, les simulations du chapitre 2 ont notamment montré que l' E_A ¹² de la couche entière était modifiée : on la qualifie alors d'énergie d'activation *effective* (voir fig. 5.16 (b)). En effet, alors qu'un même rapport de concentrations défauts/dopants induit une même énergie d'activation dans le volume d'une couche épaisse de silicium amorphe, l'énergie d'activation des couches fines dépend aussi fortement du travail de sortie du contact métallique. Trois régimes peuvent être considérés en fonction de la position relative du niveau de Fermi dans l'ITO par rapport à celui dans la couche p :

1. $EWF_{ITO} < WF_{(p)a-Si:H}$: régime de désertion ; l' E_A effective diminue
2. $EWF_{ITO} = WF_{(p)a-Si:H}$: régime d'équilibre (bandes plates)
3. $EWF_{ITO} > WF_{(p)a-Si:H}$: régime d'accumulation ; l' E_A effective augmente

Pour $EWF = 5.1\text{eV}$, la couche p est déplétée sur une longueur d , comme illustré sur la figure 5.16 (c). En diminuant l'épaisseur de couche p jusqu'à 3nm, on a : $t_{(p)a-Si:H} \sim d$. L'énergie d'activation augmente alors de façon non négligeable dans le bicouche d'a-Si:H. Cela se traduit par un dopage effectif d'émetteur plus faible et provoque une baisse

12. Pour rappel, ce paramètre sert à quantifier le dopage d'une couche. Il représente approximativement l'écart entre le niveau de Fermi et la bande de conduction (dopage n) ou la bande de valence (dopage p).

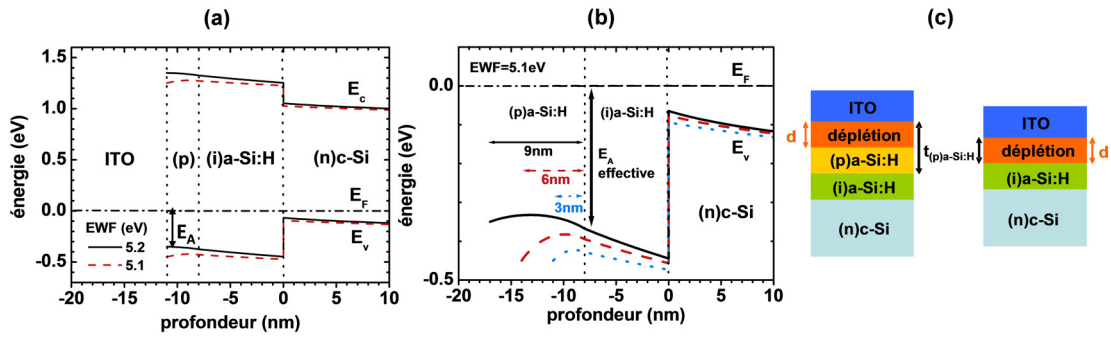


FIGURE 5.16 – Diagrammes de bandes simulés à $V=0$ et à l'obscurité en fonction de la profondeur (a) pour $EWf=5.2\text{eV}$ et $EWf=5.1\text{eV}$ et (b) pour différentes épaisseurs de couches p lorsque $EWf=5.1\text{eV}$. (c) Schéma simplifié représentant le phénomène de désertion de trous se produisant à l'interface ITO/(p)a-Si:H pour une couche épaisse et une couche fine. L'énergie d'activation d'une couche dopée épaisse à l'équilibre est d'environ 0.3eV , ce qui implique que le niveau de Fermi se situe à $\sim 5.2\text{eV}$ du niveau du vide dans cette même couche.

de la tension interne de la cellule : le V_{oc} diminue, comme l'indique la figure 5.15 (b). De même, les résistivités respectives de ces couches ρ_i et ρ_p deviennent si importantes que la résistance totale de l'émetteur $R_{a-Si:H}$ en Ωcm^2 donnée par $\rho_i t_{(i)a-Si:H} + \rho_p t_{(p)a-Si:H}$ augmente même si $t_{(p)a-Si:H}$ diminue. Au contraire, à mesure que l'on augmente l'épaisseur de couche p ($t_{(p)a-Si:H} > 9\text{nm}$), l'émetteur retrouve ses propriétés intrinsèques sur une distance $t_{(p)a-Si:H} - d$ de plus en plus importante. L'énergie d'activation des couches tend alors vers leurs valeurs volumiques respectives et leur résistivité diminue fortement. Cela provoque une diminution de $R_{a-Si:H}$ même si $t_{(p)a-Si:H}$ augmente. L'ensemble de ces phénomènes est illustré sur la figure 5.17 (a), qui met en évidence une corrélation entre l'énergie d'activation effective de l'émetteur et les résistances respectives des couches d'a-Si:H.

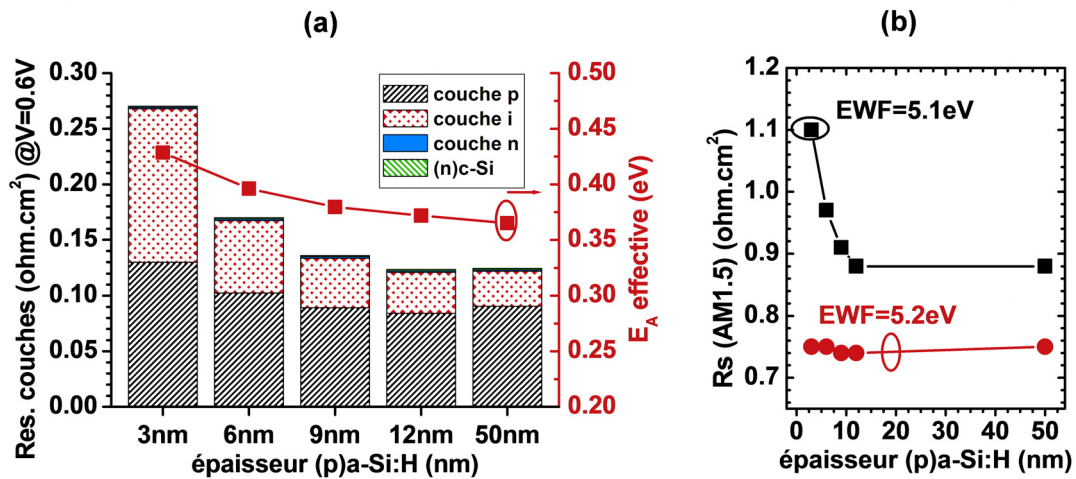


FIGURE 5.17 – (a) Détail des résistances respectives des différentes couches présentes dans la cellule complète en fonction de l'épaisseur de couche p et pour $EWf=5.1\text{eV}$. Ces résistances sont extraites des simulations en condition d'illumination et au point de puissance maximale $V = V_m = 0.6\text{V}$ en intégrant la formule $\rho = 1/q(n\mu_n + p\mu_p)$ sur l'épaisseur de chaque couche. (b) Extraction de la résistance série totale de la cellule simulée (R_s) en fonction de l'épaisseur de couche p pour deux valeurs de EWF.

Augmentation de la résistance série avec l'épaisseur de couche p

La figure 5.17 (b) représente les valeurs de R_s extraites des caractéristiques $I(V)$ simulées en condition d'illumination en fonction de l'épaisseur de couche p . L'objectif est ici d'évaluer la contribution de la résistance de l'émetteur, visible figure 5.17 (a), dans la résistance totale de la cellule. On voit que la tendance obtenue figure 5.17 (b) pour EWF= 5.1eV est en bonne cohérence avec les résultats expérimentaux de la figure 5.11. Le FF étant corrélé aux variations de résistance série, ces variations de résistances de couches expliquent aussi l'évolution du FF de presque 1% visible sur la figure 5.15 (c). Pour EWF= 5.2eV au contraire, la résistance de couche d'émetteur a un effet négligeable sur la résistance totale. Cette dernière est alors contrôlée essentiellement par les autres couches et les interfaces mais surtout ici par la résistance externe $R_{ext} = 0.4\Omega\text{cm}^2$ qui représente, pour rappel, les résistances non considérées dans notre structure simulée dont celles dues à la métallisation.

Bilan intermédiaire

Ces simulations fournissent une explication d'origine physique pour la dégradation du FF et mettent en évidence l'existence d'une épaisseur minimale à respecter pour la couche p . Elles rappellent aussi que des couches trop épaisses sont néfastes pour obtenir un rendement optimal. On prévoit notamment que Voc et FF saturent à mesure que la couche p devient très épaisse, alors que Jsc continue de décroître. Ce phénomène est d'ailleurs bien illustré par le cas limite $t_{(p)a-Si:H} = 50\text{nm}$ de la figure 5.15. Un compromis doit donc être trouvé afin d'obtenir le rendement maximal. Comme le montrent les résultats des simulations, celui-ci est obtenu pour une épaisseur de couche p de 9nm avec un travail de sortie de l'ITO de EWF= 5.1eV. Une autre manière d'améliorer le rendement serait alors de réussir à augmenter le travail de sortie effectif du TCO, dans ce cas au-dessus de 5.3eV. En effet, dans ce dernier cas idéal, des trous s'accumulent au contact, ce qui améliore la résistivité des couches : la résistance d'émetteur n'est alors plus limitante et le FF n'est plus affecté par la réduction de l'épaisseur de la couche p . On peut alors réduire celle-ci de façon à maximiser Jsc et donc augmenter le rendement de conversion.

Influence de la recombinaison au contact

Enfin, il est important de nuancer notre propos qui concernait, jusqu'alors, seulement l'influence de la condition limite sur le potentiel électrostatique au contact TCO/a-Si:H. Comme on l'a vu en 5.2.4, le contact ITO/a-Si:H est en effet traité dans nos simulations comme une condition limite de type Schottky avec une hypothèse de recombinaison infinie des porteurs. De cette manière, les simulations témoignent bien de l'influence électrostatique du travail de sortie du TCO sur les couches sous-jacentes et donc sur les performances $I(V)$ des cellules. Dans la réalité, la qualité du contact ITO/a-Si:H a aussi une influence sur la collecte des charges à cette interface.

Afin de compléter cette étude de simulation et d'illustrer le cas où le mécanisme de transport des charges entre l'ITO et la couche p est limitant, nous avons réalisé les mêmes simulations en considérant cette fois une recombinaison finie au contact ITO/a-Si:H¹³. Les résultats sont synthétisés sur la figure 5.18, montrant des nouvelles extractions de R_s pour EWF= 5.1eV dans le cas de vitesses de recombinaison des électrons et des trous finies : $v_n = v_p = 10^6\text{cm s}^{-1}$ [198]. A titre de comparaison, on y a également reporté les résultats concernant le cas précédent $v_n = v_p = \infty$ de la figure 5.17 (b). On constate

13. Voir 2.2.3.4.

alors que la forme de la variation de R_s avec l'épaisseur de couche p n'est pas modifiée : la nouvelle courbe est simplement traduite vers les valeurs de résistances plus élevées. Il est d'ailleurs intéressant de constater que les valeurs de R_s se rapprochent ainsi des valeurs expérimentales de la figure 5.11 (b). On peut donc en déduire qu'améliorer la qualité du contact ITO, c'est-à-dire favoriser les recombinaisons des électrons de l'ITO avec les trous de l'émetteur, est un élément à ne pas négliger pour minimiser la résistance série de la cellule et donc maximiser le FF. Il faudrait notamment s'assurer que l'amélioration de la valeur du travail de sortie du TCO, qui est suggérée par notre étude, ne s'accompagne pas en pratique d'une diminution de l'efficacité du mécanisme de collecte des charges à cette interface. La modélisation physique du mécanisme tunnel suspecté entre l'ITO et l'a-Si:H pourrait notamment faire l'objet d'études ultérieures et viendrait compléter l'état de l'art à ce sujet, qui ne semble évoquer à ce jour que des modélisations simplifiées [198, 210].

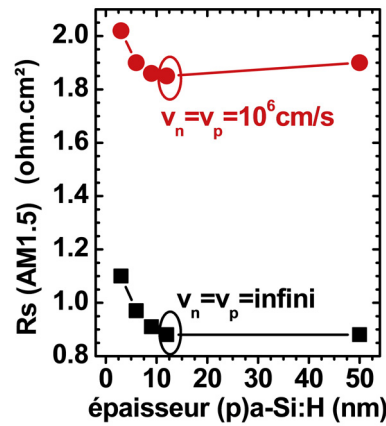


FIGURE 5.18 – Extraction de la résistance série totale de la cellule simulée (R_s) en fonction de l'épaisseur de couche p pour différentes conditions limites sur le courant au contact ITO/a-Si:H : recombinaison infinie (par défaut) et recombinaison finie (nouveau cas). Le travail de sortie de l'ITO est fixé à 5.1eV.

5.4 Optimisation de la couche TCO

5.4.1 Problématique expérimentale

Optimisation de la conductivité et de la transparence des TCOs

Intégrées en face avant des cellules HET, les couches de TCOs doivent être les moins absorbantes et les moins réfléchissantes possibles pour augmenter le flux de photons atteignant le substrat cristallin. Elles doivent aussi être très conductrices afin de pallier la très faible conductivité des couches d'émetteur en a-Si:H et ainsi réduire les pertes par résistance série, dues à la conduction latérale des charges [22] (voir figure 5.19).

Des recettes de dépôt de TCOs ont donc été développées au Leti et à l'INES en recherchant à maximiser ces paramètres. Parmi les meilleurs candidats, on trouve notamment l'oxyde d'indium hydrogéné dopé au tungstène (IWOH) et l'oxyde d'indium hydrogéné (IOH), qui possèdent des propriétés électriques et optiques compétitives par rapport à l'ITO [211]. Par exemple, après recuit¹⁴, ils sont deux fois plus conducteurs

14. Ce traitement thermique correspond à une étape de recuit (quelques minutes à $\sim 200^\circ\text{C}$, dans un four étuvé) effectuée après les dépôts des couches IWOH (à température ambiante) et IOH (150°C). Il n'y

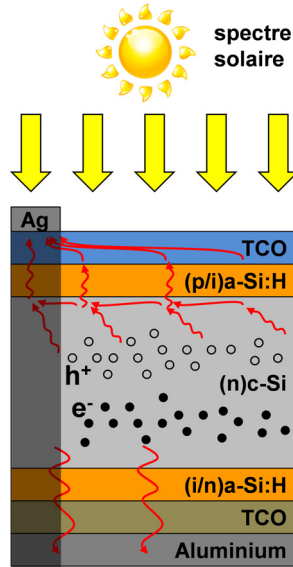


FIGURE 5.19 – Coupe transversale schématique d'une cellule HET illustrant le mécanisme de photogénération de porteurs dans le substrat cristallin puis le transport de ces derniers jusqu'aux contacts métalliques. La texturation de surface n'est pas indiquée.

que l'ITO INES de référence, comme l'attestent les données de la figure 5.20. De plus, les concentrations de porteurs restent modérément élevées par rapport à l'ITO, ce qui permet aussi de maintenir une faible absorption optique ¹⁵.

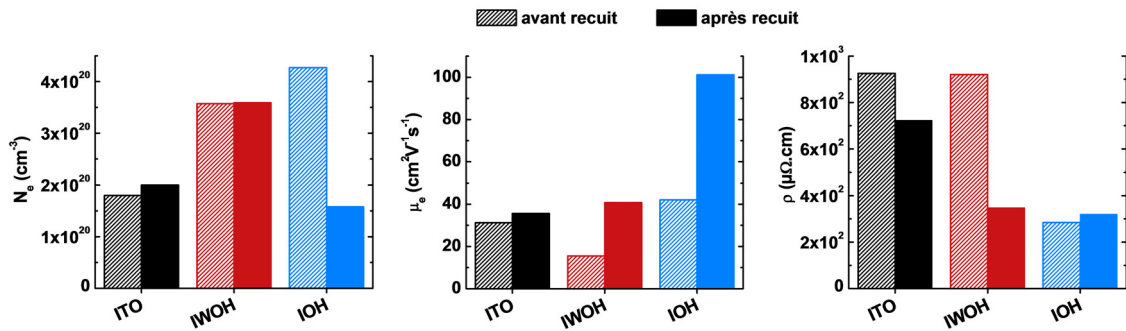


FIGURE 5.20 – Données issues de mesures par effet Hall de couches d'ITO, IWOH, IWOH recuit, IOH et IOH recuit. (à gauche) Concentration d'électrons dans la couche. (au milieu) mobilité électronique. (à droite) résistivité. Le recuit est effectué dans un four étuve à 200°C pendant 20min.

Pour quantifier leurs performances anti-réfléchissantes et leur absorption optique, des simulations optiques ont été réalisées avec l'outil de simulation OPAL [138]. Ce dernier permet notamment de calculer la photogénération dans le substrat des cellules HET à partir des indices optiques n et k des couches caractérisées par ellipsométrie [68]. On peut aussi calculer le courant de court-circuit théorique qui correspond au courant maximal que l'on obtiendrait pour une cellule idéale, c'est-à-dire si tous les porteurs étaient collectés sans perte. Les résultats de ces calculs sont représentés figure 5.21 en fonction de l'épaisseur du TCO ; l'épaisseur optimale peut ainsi être déterminée dans

a pas de traitement thermique particulier après le dépôt des couches ITO car la température de dépôt est déjà de $\sim 200^\circ\text{C}$.

15. Les propriétés d'absorption de l'ITO sont liées à la concentration de porteurs, comme expliqué en 3.1.4.

chaque cas. On constate que ces matériaux ont des propriétés optiques similaires à l'ITO voire même supérieures pour l'IOH. Les performances de l'IOH peuvent notamment s'expliquer par la très forte valeur de mobilité obtenue après recuit (voir figure 5.20), qui est un critère majeur d'optimisation des TCOs [128].

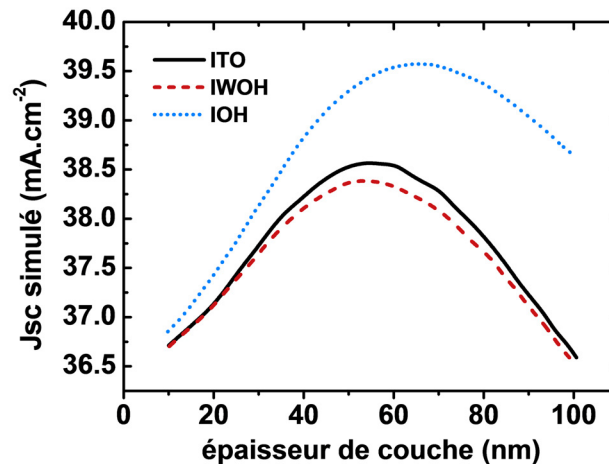


FIGURE 5.21 – Simulation de la densité de courant de court-circuit d'une cellule HET en fonction de l'épaisseur de couche pour trois TCOs différents : ITO (traits pleins), IWOH (tirets) et IOH (pointillés). Le courant calculé correspond à la quantité de charges photogénérée dans le substrat de silicium ; les pertes électriques ne sont pas prises en compte. L'ombrage occasionné par la métallisation, qui représente environ 6% de pertes, n'est également pas considéré. Les paramètres d'entrée principaux des simulations sont les indices n et k des couches respectives mesurées par ellipsométrie. On considère une texturation aléatoire de la surface du substrat silicium et un angle d'incidence normal à la surface [140].

Intégration des TCOs optimisés en cellule

Malgré les travaux d'optimisation effectués, les rendements des cellules obtenus avec IOH et IWOH sont très inférieurs à ceux obtenus avec l'ITO, comme l'attestent les résultats visibles sur la figure 5.22 (d). Cela montre que l'optimisation du matériau TCO seul n'est pas suffisante pour obtenir de meilleures performances une fois ces couches intégrées en cellule ; il faut considérer la cellule dans son ensemble : les interfaces peuvent jouer un rôle prépondérant.

En analysant les caractéristiques $I(V)$ de la figure 5.22 (a), on s'aperçoit que les gains de J_{sc} sont plus modestes que ceux prévus par la simulation. On obtient seulement $+0.15 \text{ mA.cm}^{-2}$ avec l'IOH par rapport à l'ITO. En fait, l'écart entre la simulation et l'expérience provient surtout des pertes dues à l'ombrage, qui ne sont pas prises en compte dans les calculs de la figure 5.21. On note malgré tout que les variations relatives de J_{sc} entre les différents matériaux sont cohérentes par rapport aux prévisions des simulations.

D'autre part, sur la figure 5.22 (b), on constate des pertes importantes de V_{oc} (-20 mV à -30 mV) mais surtout de FF (-4% à -20%). Même si le traitement thermique (TT) a un effet bénéfique important sur le FF de la cellule avec IOH ($+8\%$), les performances restent inférieures à ce qui était attendu. Notamment, nous souhaitons constater une amélioration du FF grâce aux meilleures conductivités des couches IOH par rapport à l'ITO.

Les causes de ces dégradations de FF et de V_{oc} peuvent être multiples :

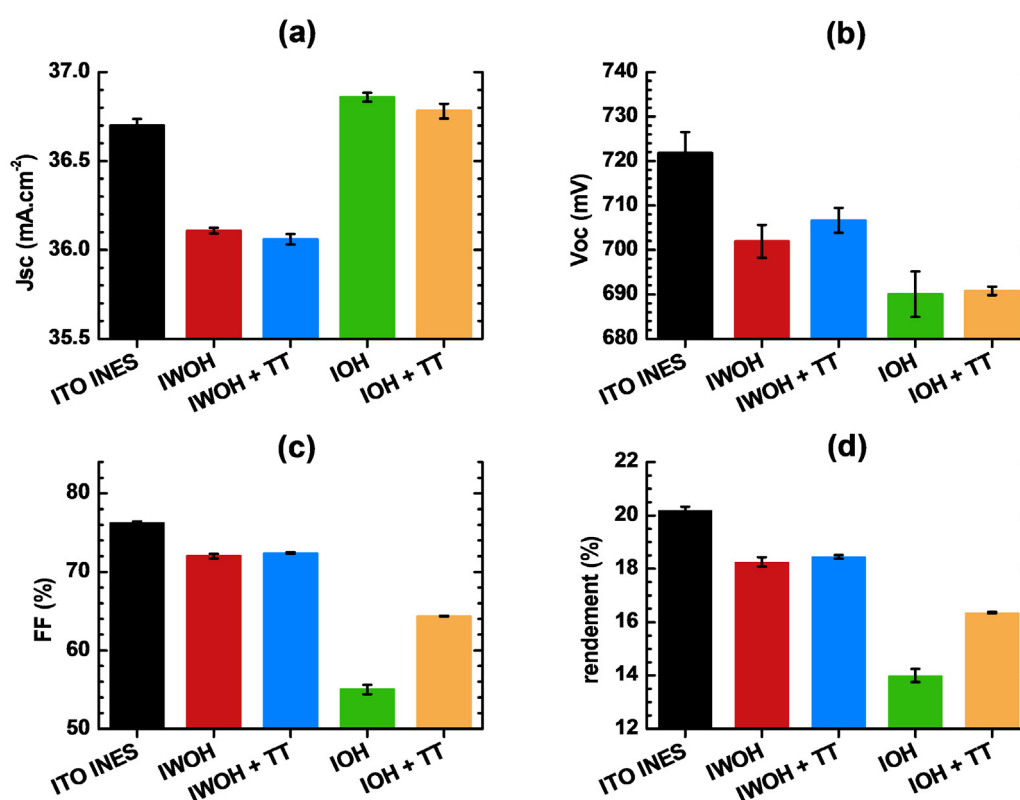


FIGURE 5.22 – Paramètres $I(V)$ des cellules HET mesurées en condition d'éclairement AM1.5G [139] comprenant différentes couches de TCO en face avant : ITO INES, IWOH, IWOH avec Traitement Thermique (TT), IOH et IOH avec Traitement Thermique. Ce traitement thermique est une étape de recuit dans un four étuve à 200°C pendant 5min. Le simulateur solaire utilisé est de type AESCUSOFT.

1. Dans les chapitres précédents, on a vu que les dépôts TCO pouvaient dégrader les interfaces [90]. La chute des performances, surtout du Voc, pourrait alors être imputée à une chute de passivation de l'interface a-Si:H/c-Si, du fait d'un dépôt plus dégradant pour les matériaux IOH et IWOH (dépôtés au Leti) par rapport à l'ITO INES (dépôté à INES)¹⁶.
2. La théorie prévoit de mauvaises performances lors d'un mauvais alignement de bandes entre le TCO et la couche p . On a d'ailleurs montré précédemment que le travail de sortie du TCO au contact avec la couche p devait être pris en compte pour l'optimisation de l'épaisseur de l'émetteur a-Si:H. On peut donc penser qu'il existe une mauvaise adaptation de travail de sortie pour l'IOH et l'IWOH.
3. La littérature met en évidence l'existence de mauvais contacts métal/TCO [212]. On peut alors s'interroger sur une possible augmentation de la résistance de contact entre la métallisation et ces différents TCOs, ce qui donnerait seulement une explication pour la chute du FF.

Dans la suite, on se propose de discuter les deux premières hypothèses, à la lumière de résultats supplémentaires de simulation et de caractérisation.

5.4.2 Simulation de l'effet du travail de sortie sur les performances des cellules

Nous allons d'abord compléter l'étude théorique abordée en 5.3.3 concernant l'influence du travail de sortie du TCO sur le fonctionnement de la cellule HET. La gamme des valeurs de travaux de sortie sera notamment étendue.

Des études précédentes [111, 213, 214] ont déjà démontré l'effet néfaste d'un faible travail de sortie au contact d'un émetteur a-Si:H de type p . Notamment, Centurioni et Iencinella expliquent que le Voc de la cellule est fortement abaissé, suite à la formation d'une « contre-diode n/p » qui s'oppose à celle formée par l'émetteur p et le substrat n . Dans cette étude, les paramètres de couches p sont fixes. Or, comme on l'a déjà mis en évidence en 5.3.2 et 5.3.3, les caractéristiques $I(V)$ dépendent beaucoup des paramètres de défauts de volume, du dopage effectif et de l'épaisseur de la couche p . On propose alors de revisiter ces études de simulation en utilisant nos propres paramètres de couches a-Si:H calibrés sur des mesures de conductivité en température (voir chapitre 2). Ainsi, nous allons voir que le Voc n'est pas, comme on pourrait le croire, le paramètre le plus sensible à la baisse du travail de sortie contrairement au FF. Nous fournirons également une explication claire pour cette faible sensibilité du Voc.

Nous avons donc simulé les caractéristiques de cellule en faisant varier le travail de sortie théorique du TCO (WF), alors considéré comme un métal, dans une vaste plage de valeurs possibles (4.3eV¹⁷ à 5.3eV). Pour montrer l'effet du dopage et des défauts des couches a-Si:H, nous avons distingué deux cas, avec et sans couche p , représentés par les figures 5.23 (a) et (b).

Les extractions des caractéristiques $I(V)$ simulées sont données figure 5.24. On voit que la chute de rendement de la figure (d) est essentiellement due à la chute de FF et de Voc.

Nous avons déjà expliqué les variations de FF en 5.3.3 : on attribue principalement cette perte de FF à l'augmentation de la résistance série apparente de la cellule du fait de l'augmentation des résistances effectives des couches d'émetteur.

16. L'IWOH est déposé par technique dite DC. Nous avons pu vérifier que la technique dite RF était moins dégradante que la technique DC, cependant cela ne peut pas expliquer l'écart obtenu ici pour les matériaux IOH et ITO déposés par la même technique (RF).

17. Cette valeur est un cas extrême correspondant au travail de sortie fixé pour le contact face arrière.

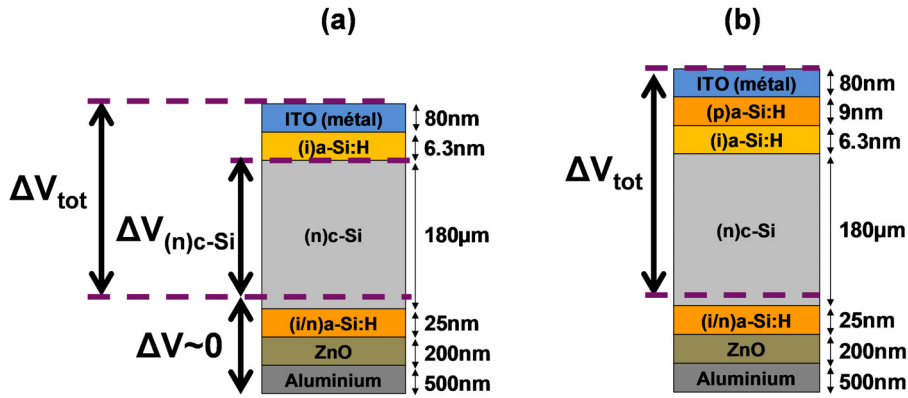


FIGURE 5.23 – Structures 1D de cellules HET simulées : sans (a) et avec (b) couche (p)a-Si:H. Les chutes de potentiel totales ΔV_{tot} et dans le substrat cristallin $\Delta V_{(n)c-Si}$ sont indiquées. Les paramètres des couches en face-arrière sont tels que la chute de potentiel en face arrière ΔV est négligeable.

Arrêtons-nous plutôt sur les variations de Voc de la figure (b). Les courbes notées « 9nm » et « 0nm » sont deux cas limites qui encadrent les résultats d'épaisseurs de couche *p* intermédiaires. Sans couche *p*, le Voc suit directement les variations du travail de sortie. Avec 9nm, on n'a que 17mV de variation de Voc pour 1eV d'écart de WF. L'épaisseur de couche *p* modifie donc complètement la dépendance du Voc avec le WF¹⁸. Nous allons maintenant en donner une explication.

Pour mieux comprendre les résultats des simulations, nous avons extrait les différentes chutes de potentiel présentes dans la cellule à l'équilibre thermodynamique. Les différentes notations sont définies sur les schémas de la figure 5.23. ΔV_{TOT} est la différence entre le potentiel en surface de l'émetteur d'a-Si:H – fixé par WF – et le potentiel dans le volume du substrat cristallin – invariant. ΔV_{TOT} suit donc directement les variations de travaux de sortie WF, comme on peut le voir dans les figures 5.25 (a) et (b).

Dans une cellule classique, la valeur de Voc est liée à la chute de potentiel ΔV_{TOT} dans le dispositif complet : la différence entre ΔV_{TOT} et Voc représente la perte globale due aux recombinaisons dans le substrat ou aux interfaces. Pour les cellules HET, c'est essentiellement la chute de potentiel dans le cristallin $\Delta V_{(n)c-Si}$ qui compte : les figures 5.25 (a) et (b) montrent effectivement que le Voc ne suit pas toujours les variations de ΔV_{TOT} mais plutôt celles de $\Delta V_{(n)c-Si}$.

Analysons d'abord la figure 5.25 (a). Pour les faibles valeurs de travaux de sortie, $\Delta V_{(n)c-Si}$ suit directement ΔV_{TOT} : la chute de potentiel $\Delta V_{a-Si:H}$ dans l'émetteur est négligeable du fait d'une quantité très faible de charges dans la couche intrinsèque (désertion). Lorsque WF est supérieur à 5.1eV environ, l'équilibre électrostatique est modifié : des charges positives s'accumulent dans la couche *i*. Par conséquent, ΔV_{TOT} se répartit maintenant dans la couche *i* et dans le substrat cristallin : $\Delta V_{a-Si:H}$ augmente et $\Delta V_{(n)c-Si}$ sature. Or, les porteurs photogénérés dans les couches d'a-Si:H ont une très faible durée de vie¹⁹ et ne sont pas collectés ; c'est donc le substrat cristallin qui contribue essentiellement au Voc.

Étant donné la saturation du Voc prédit par la simulation, visible sur la figure 5.25 (a),

18. Pour des couches *p* fines, le travail de sortie influe bien sur le Voc, comme on peut le voir sur la figure 5.15 (b).

19. Les porteurs ont une probabilité plus importante de se recombiner dans ces couches que d'être collectés, malgré leurs épaisseurs nanométriques.

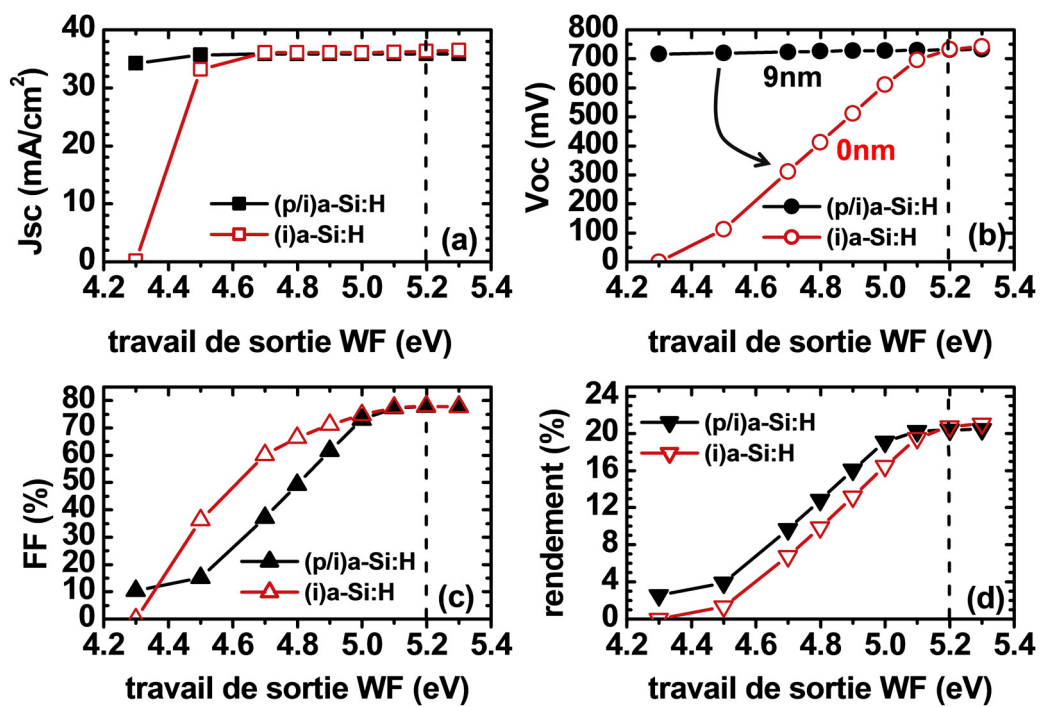


FIGURE 5.24 – Paramètres I(V) des structures 1D de la figure 5.23 simulées en fonction du travail de sortie de l'ITO en face avant : sans (symboles vides) et avec (symboles pleins) couche (p)a-Si:H. La ligne en pointillée repère le travail de sortie estimé de la couche (p)a-Si:H. Dans cet exemple, la couche p simulée est relativement épaisse (9nm) par rapport au cas réel d'une cellule (3 – 5nm).

réaliser un TCO possédant un très fort $WF > 5.2\text{eV}$ n'a pas d'autre utilité que d'assurer un bon FF. Seule l'amélioration de la durée de vie des porteurs dans la cellule – en améliorant par exemple la passivation des interfaces – permet dans ce cas d'augmenter le Voc.

Ces explications sont aussi valables pour la figure 5.25 (b), qui représente le cas où une couche p épaisse est présente : $\Delta V_{(n)c-Si}$ étant relativement constante, le Voc l'est aussi. Comme on l'a montré et expliqué en 4.2.2, la présence d'une couche (p)a-Si:H très dopée et défectueuse fixe le potentiel dans le substrat cristallin à une valeur précise qui dépend du travail de sortie de cette couche p (ici $WF_{(p)a-Si:H} \sim 5.2\text{eV}$). Cet effet est illustré figure 5.25 (b) : la couche dopée d'a-Si:H encaisse presque totalement la diminution de potentiel due à un faible WF : le Voc des cellules HET est alors peu sensible au travail de sortie du TCO²⁰.

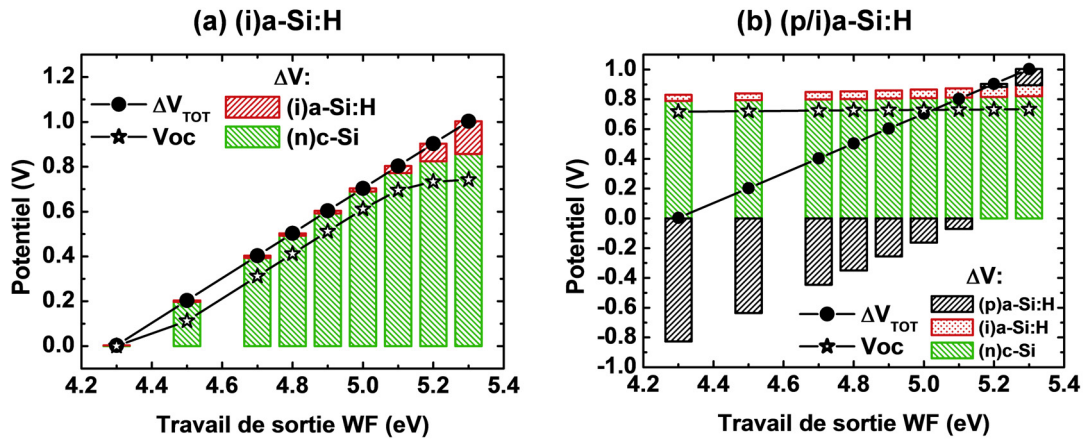


FIGURE 5.25 – Evolution de la chute de potentiel totale ΔV_{TOT} (cercles pleins) et du Voc (étoiles) de cellules HET simulées en fonction du travail de sortie WF du TCO (métal) dans le cas d'un émetteur de (a) (i)a-Si:H (6.3nm) et (b) (p/i)a-Si:H (9 + 6.3nm). ΔV_{TOT} est définie comme la différence entre le potentiel en surface de l'émetteur d'a-Si et celui dans le volume du substrat cristallin. Les histogrammes représentent les chutes de potentiel dans la couche p , la couche i et à la surface du substrat cristallin. La somme de ces contributions est donc égale à ΔV_{TOT} .

En conclusion, ces simulations montrent d'une part que le travail de sortie doit être assez élevé pour limiter les pertes de FF et d'autre part qu'il n'est pas utile de l'augmenter plus au delà de 5.2eV environ. En effet dans ce cas, les performances sont limitées par les recombinaisons dans le substrat et aux interfaces.

5.4.3 Discussion des résultats d'intégration des TCOs en cellule

Discussion sur les variations de FF

D'après les résultats de simulation que nous venons de voir en 5.4.2, nous pourrions expliquer les faibles FF expérimentaux de la figure 5.22 (c) par l'hypothèse d'un plus faible travail de sortie pour l'IOH et l'IWOH que pour l'ITO. L'augmentation du FF après recuit pour les cellules avec IOH pourrait aussi s'expliquer par une augmentation du travail de sortie après recuit, comme semble le suggérer la diminution de la concentration de porteurs mesurée par effet Hall pour ce matériau (voir figure 5.20). Pour le vérifier, nous aimerions connaître les travaux de sortie correspondant à ces matériaux ;

20. Ces résultats sont en accord avec les calculs d'une étude récente sur le sujet [215].

malheureusement, nous n'avions pas d'échantillons propices à de telles caractérisations pendant cette thèse. Nous avons cependant pu caractériser le travail de sortie de TCOs alternatifs à l'ITO, dont les homologues non hydrogénés des IWOH et IOH intégrés en cellule. On se propose alors de commenter les résultats de caractérisation du travail de sortie de ces derniers, en faisant d'abord l'hypothèse que l'hydrogène ne modifie pas significativement les résultats ; nous discuterons ensuite du possible effet de l'hydrogène sur le travail de sortie.

Intéressons nous d'abord aux résultats des techniques classiques de caractérisation par C(V) sur des structures de diode TCO/c-Si donnés figure 5.26. On ne voit pas de variation significative de EWF entre les différents dépôts considérés : EWF ~ 4.7 eV pour l'ITO et EWF ~ 4.8 eV pour l'IO et les trois couches d'IWO²¹. Ce résultat ne nous permet donc pas d'expliquer les différences de FF de la figure 5.22 (c). Ces matériaux montrent pourtant des propriétés volumiques différentes, comme en témoignent les valeurs de concentration de porteurs mesurées par effet Hall pour l'IO, l'IWO₁ et l'IWO₂. Pour rappel, dans le cas de l'oxyde d'indium, la concentration de porteurs est corrélée à la position du niveau de Fermi dans la bande de conduction et donc au travail de sortie. On peut donc imaginer qu'il en soit de même pour ces différents TCOs. Le fait que ces mesures de travail de sortie n'y soient pas sensibles est cohérent par rapport aux conclusions de notre évaluation des différentes techniques de caractérisation de EWF du chapitre 3. En effet, nous avons des raisons de penser que le travail de sortie effectif donné par la technique C(V) sur diodes ITO/c-Si n'est pas représentatif de celui présent sur les cellules. Comme on l'a déjà évoqué dans le chapitre précédent, cette non-variation pourrait notamment être la conséquence de la présence d'états de surface du silicium qui fixeraient le niveau de Fermi au Niveau de neutralité électrique (CNL) du silicium indépendamment de la valeur volumique du travail de sortie de l'ITO (*Fermi pinning*).

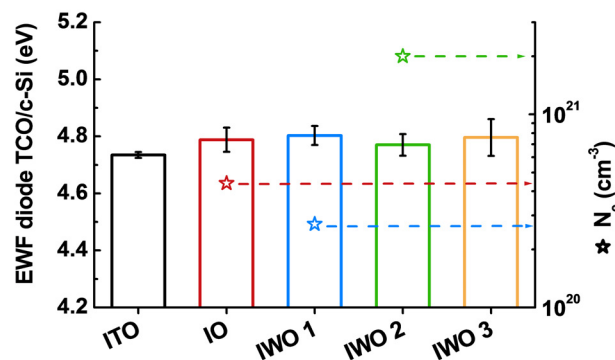


FIGURE 5.26 – Travaux de sortie effectifs de différents TCOs extraits de mesures C(V) sur des structures de test de type diode TCO/c-Si (axe de gauche). Concentrations d'électrons des couches IO, IWO₁ et IWO₂ mesurées par effet Hall (axe de droite).

Comparons maintenant les résultats obtenus avec les techniques originales que l'on a aussi étudiées en détail dans le chapitre 3. Les résultats d'extraction des travaux de sortie par technique C(V) sur biseau de SiO₂ et IPE sont respectivement montrés figures 5.27 (a) et (b). On voit d'une part que les deux techniques donnent comme prévu les mêmes résultats – à la précision des mesures près, estimée à ± 0.05 eV – et d'autre part qu'il existe une différence significative de EWF d'environ 0.4 eV entre les échantillons d'IWO

21. Nous devons préciser ici que les conditions de dépôt de l'IWOH présent dans les cellules sont très proches de celles de l'IWO₃, hormis la présence d'hydrogène.

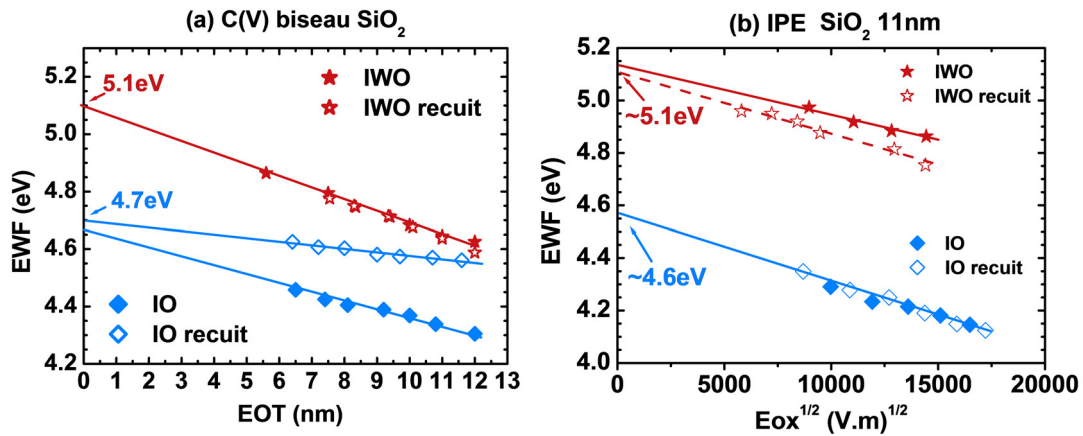


FIGURE 5.27 – Travaux de sortie effectifs de différents TCOs déposés sur un biseau de SiO₂ : extraits par mesures C(V) en fonction de l'EOT (a) et par mesures IPE en fonction de la racine carrée du champ électrique dans l'oxyde (b). Les valeurs retenues sont les extrapolations à EOT à champ électrique nul. Ce recuit est effectué sous-vide, à 200°C directement après le dépôt, qui est à température ambiante pour l'IO et l'IWO. Le matériau IO testé ici est issu de la même recette que celui de la figure précédente. Le matériau IWO testé ici est issu d'une recette peu différente de celle de l'IWO₃ de la figure précédente.

et d'IO. Ces résultats sont cette fois en meilleur accord avec les résultats expérimentaux des cellules des figures 5.26. En effet, avec un travail de sortie à 4.7eV pour l'IO, les simulations prévoient bien une baisse modérée du Voc et surtout une chute importante de FF. Par ailleurs, avec un travail de sortie plus élevé pour l'IWO (5.1eV), nous prévoyons de meilleurs FF qu'avec l'IO ; c'est toujours bien ce que nous observons expérimentalement. Notons cependant que le travail de sortie effectif de l'IWO est sensiblement le même que celui que nous avons pu mesurer pour l'ITO. Comment expliquer alors la baisse de FF des cellules avec IWOH par rapport aux cellules avec ITO ? De même, comment expliquer le gain en FF pour l'IOH recuit, sachant qu'aucune variation significative de EWF n'est mesurée pour l'IO après recuit ? Remarquons qu'il s'agit ici d'un recuit sous-vide et non d'un recuit en étuve comme précédemment ; l'atmosphère du recuit pourrait être alors responsable de cette différence : l'effet du dioxygène de l'air lors des recuits en étuve peut en effet être important. Une deuxième explication serait que l'hydrogénation des TCOs puisse :

1. abaisser d'une centaine de meV le travail de sortie de l'IWOH par rapport à l'IWO. Nous avons des raisons de le penser sachant qu'une atmosphère hydrogénée a plutôt un effet réducteur, au sens chimique du terme (*oxydo-réduction*), ce qui abaisserait le travail de sortie effectif du TCO (voir 3.1.3.2 et particulièrement [146]) ;
2. modifier le comportement de l'IOH par rapport à celui de l'IO pendant les recuits thermiques. On s'attend en effet à une augmentation du travail de sortie de l'IOH après recuit, ce qui serait cohérent avec la diminution de la concentration de porteurs mesurée par effet Hall pour ce matériau (voir figure 5.20).

Pour confirmer ou infirmer ces deux hypothèses, il faudrait envisager de réaliser les mêmes mesures de EWF sur les matériaux hydrogénés. On pourrait également envisager d'effectuer des mesures d'effet Hall sur nos couches d'IO avant et après recuit afin de vérifier qu'il n'y a pas de variation significative de la concentration de porteurs, en cohérence avec la non-variation de son travail de sortie effectif mesuré par C(V) sur biseau de SiO₂ (figure 5.27).

Discussion sur les variations de Voc

Suite aux résultats de simulation vus en 5.4.2, nous avons montré que le Voc pouvait être beaucoup moins sensible que le FF au travail de sortie; nous pouvons alors aussi expliquer la faible diminution du Voc expérimental de la figure 5.22 (b) par l'hypothèse d'un plus faible travail de sortie pour l'IOH et l'TWOH que pour l'ITO.

Nous allons maintenant discuter d'un autre mécanisme qui peut également avoir un effet notable sur le Voc de la cellule : il s'agit de la dégradation de l'interface (n)c-Si/(i)a-Si:H induite par les dépôts des couches TCOs.

Nous avons émis l'hypothèse en 3.2.6.8 que les UVs émis pendant les dépôts des couches d'ITO Leti (pulvérisation DC) étaient responsables de la rupture des liaisons Si – H et conduisaient donc à la dépasseivation de l'interface. Cette hypothèse s'appuie notamment sur des travaux récents [89, 90] qui ont montré l'effet des UVs et des dépôts d'ITO sur la durée de vie des substrats silicium. Ces articles montrent aussi qu'un recuit permet de guérir une grande partie des défauts engendrés par le dépôt ITO. Une chute de durée de vie résiduelle est cependant inévitable, due à des mécanismes irréversibles tels que la modification de la microstructure ou bien la diffusion de l'hydrogène. Nous avons donc cherché à savoir si un tel effet était présent dans notre cas, en mesurant la durée de vie de nos cellules directement après dépôt des TCOs puis en fonction de la durée d'un recuit dans un four étuve à 200°C. Les résultats sont donnés figure 5.28.

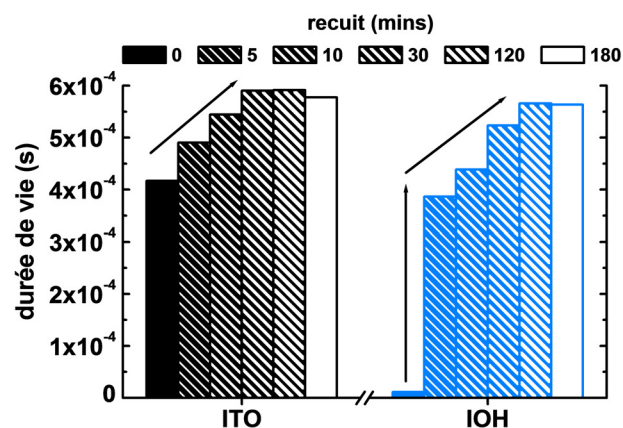


FIGURE 5.28 – Durées de vie mesurées par technique QSSPC sur deux cellules HET non métallisées en fonction de la durée d'un recuit dans un four étuve à 200°C. Une cellule comporte une couche d'ITO en face avant et l'autre une couche d'IOH.

On constate d'abord un effet bénéfique du recuit dans les deux cas, en accord avec les observations expérimentales de la littérature. Il est normal de constater une durée de vie initiale plus faible pour les cellules avec IOH par rapport aux cellules avec ITO. En effet, les dépôts d'ITO INES se font à 200°C alors que les dépôts d'IOH se font à température ambiante; un recuit s'effectue donc déjà pendant les dépôts ITO. On constate ensuite qu'au bout de 2h, la durée de vie n'augmente plus et finit par diminuer légèrement : cela peut s'expliquer par une diffusion lente de l'hydrogène et donc par une diminution irréversible de sa concentration à l'interface a-Si:H/c-Si. Grâce au recuit étuve, il est donc possible d'obtenir globalement les mêmes niveaux de passivation entre les cellules avec ITO et avec IOH, dès 5min de traitement à 200°C.

Intéressons nous maintenant aux effets des différents recuits subis par la cellule : les recuits *in situ* et *ex situ*, comprenant ceux de la sérigraphie. Nous avons comparé

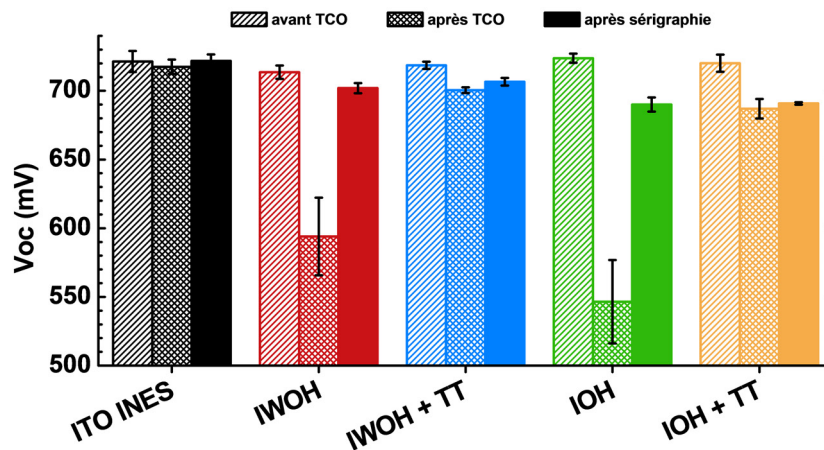


FIGURE 5.29 – Tensions de circuit ouvert de cellules HET comportant différents TCOs en face avant mesurées par techniques QSSPC avant et après dépôt TCO et par SunsVoc [216, 217] après sérigraphie. TT signifie Traitement Thermique. A noter que la sérigraphie comporte aussi une étape de traitement thermique.

le Voc des cellules métallisées avec les Voc obtenus avant et après dépôt TCO grâce à des techniques adaptées aux échantillons non métallisés. Avant le dépôt PVD des TCOs, tous les substrats ont les mêmes niveaux de passivation, comme en témoignent les Voc relativement identiques de la figure 5.29. La forte chute de Voc après les dépôts IWOH et IOH à température ambiante peut, comme on l’a déjà expliqué, être attribuée à la dépassivation des liaisons pendantes à l’interface a-Si:H/c-Si. Enfin, on voit que les étapes de Traitement Thermique et de sérigraphie permettent d’obtenir approximativement les mêmes niveaux de Voc pour les cellules possédant le même TCO. Ceci est dû au budget thermique similaire de ces mêmes étapes. Toutefois, on constate que ni le traitement thermique ni le recuit de sérigraphie ne permettent de récupérer exactement les mêmes niveaux de Voc pour toutes les cellules, tous TCOs confondus. La différence résiduelle constatée peut alors être attribuée à la différence de travaux de sortie de ces matériaux et à la formation d’une contre-diode.

En résumé, les dépôts des TCOs sont responsables d’une dépassivation des interfaces, mais ces dégradations peuvent être partiellement guéries en réalisant des étapes de recuits à basse température. Une fois ces recuits réalisés, on s’aperçoit qu’il subsiste toujours une légère différence de Voc entre les cellules avec IOH et IWOH et les cellules avec ITO. Ces différences, également présentes entre des matériaux issus d’une même technique de dépôt (DC/RF), peuvent alors être expliquées en invoquant une mauvaise adaptation du travail de sortie des TCOs.

Conclusion du chapitre

L’objectif de ce chapitre était de confronter les résultats de caractérisation et de simulation des chapitres précédents aux données expérimentales des cellules HET réelles afin de contribuer à l’amélioration de la compréhension de leur fonctionnement. Nous avons ainsi pu fournir des éléments d’explication pour les dégradations de Voc et de FF observées lors de la réduction de l’épaisseur de couche (p)a-Si:H et lors de l’intégration de TCOs autres que l’ITO.

Nous avons d'abord présenté notre stratégie de modélisation d'une cellule HET complète basée sur les études approfondies des matériaux et interfaces des chapitres 2 et 3. Nous avons également expliqué les hypothèses sous-jacentes concernant les mécanismes de transport considérés en face avant à l'interface a-Si:H/c-Si et ITO/a-Si:H. L'ITO est considéré comme un contact Schottky ; le transport dans les couches de silicium amorphe hydrogéné et à l'interface a-Si:H/c-Si est modélisé par dérive diffusion et par mécanisme thermoïonique. Les paramètres de couche d'a-Si:H, notamment leur dopage et les concentrations de défauts sont calibrés sur nos mesures d'énergie d'activation présentées au chapitre 2.

Nos simulations ont montré que la qualité du contact TCO/a-Si:H était déterminante pour diminuer la résistance série de la cellule et donc augmenter le FF. Le premier effet du TCO est électrostatique. Il s'avère que lorsque le travail de sortie du TCO est inférieur à celui de la couche p ($\sim 5.2\text{eV}$), l'énergie d'activation effective de cette dernière augmente, ce qui se traduit par une augmentation de la résistance équivalente de l'émetteur et donc de la résistance série de la cellule. Cet effet est critique lorsque l'on réduit l'épaisseur de couche p : contrairement à ce que l'on pourrait penser, la résistance de la couche continue à augmenter. Le deuxième effet de l'ITO concerne le mécanisme de collecte des trous photogénérés à l'interface ITO/a-Si:H. Une faible efficacité de recombinaison des porteurs à cette interface provoque une augmentation supplémentaire de résistance série de la cellule et abaisse le FF.

Ces simulations nous donnent donc des critères d'optimisation de la cellule. Nous avons pu reproduire ces tendances expérimentales en utilisant la valeur de travail de sortie effectif de 5.1eV de l'ITO utilisé dans les cellules, issue des caractérisations du chapitre 3. Cela signifie que l'obtention de travaux de sortie élevés $> 5.2\text{eV}$ est important pour espérer pouvoir diminuer l'épaisseur de couche p , permettre de diminuer l'absorption optique et ainsi augmenter le J_{sc} mais cela n'est pas suffisant. Il faut également s'assurer que l'optimisation du travail de sortie du TCO ne diminue pas d'autant l'efficacité de recombinaison des électrons de l'ITO et des trous photogénérés dans la cellule ; pour le confirmer, il faudrait aller plus loin dans la modélisation du mécanisme de courant tunnel entre l'ITO et l'a-Si:H.

Cette compréhension nous a aussi permis d'avancer des explications pour la forte dégradation du FF de certaines cellules dont la couche d'ITO a été remplacée par des couches optimisées d'IOH et IWOH : nous avons des raisons de penser que ces mauvais résultats sont dus à une mauvaise adaptation de travail de sortie. Pour le comprendre, nous avons analysé nos résultats de mesure de ces mêmes couches non hydrogénées. Grâce aux techniques C(V) et IPE sur biseau de SiO_2 évaluées au chapitre 3, nous avons montré un écart de travail de sortie effectif de l'IO de -0.4eV par rapport à celui de l'ITO utilisé dans les cellules, ce qui serait suffisant d'après nos simulations pour expliquer les écarts de FF obtenus expérimentalement. Concernant l'IWO, nous avons proposé des mesures complémentaires afin de vérifier si l'hydrogénation du matériau, par son effet potentiellement réducteur, pouvait induire une légère diminution de son travail de sortie ; cela pourrait aussi expliquer pourquoi le FF des cellules avec IWOH est légèrement plus faible que les cellules avec ITO.

Nos simulations ont aussi pu expliquer les résultats concernant le V_{oc} des cellules. En revisitant les études de simulation proposées dans la littérature et en utilisant les résultats obtenus dans le chapitre 3, nous avons pu confirmer le rôle bénéfique de la couche (p)a-Si:H pour le V_{oc} . Par son dopage effectif important, la couche p s'oppose à la variation du potentiel de surface du substrat cristallin à l'équilibre lorsque le travail de sortie du TCO en face avant est diminué. Cet effet est dû à un écrantage électrostatique

induit par des charges négatives qui apparaissent en volume de la couche p lorsque le travail de sortie du contact est réduit; cet effet est d'autant plus important que la couche est très dopée — donc très défectueuse — et épaisse. Dans ce cas, le Voc est alors uniquement expliqué par la chute de potentiel dans le substrat cristallin et très peu sensible aux variations de travail de sortie du TCO. Ceci permet d'alimenter notre raisonnement précédent concernant les performances des cellules avec IOH et IWOH et d'expliquer pourquoi le Voc de ces cellules n'est pas excessivement dégradé comme peut l'être le FF. Les dégradations pouvant apparaître pendant les étapes intégratives, comme les dépôts, sont aussi à considérer. En s'appuyant sur des mesures de durée de vie réalisées avant et après les dépôts, nous avons également expliqué qu'un mécanisme de dégradation de l'interface a-Si:H/c-Si par les UVs présents pendant les dépôts des TCOs pouvait même être plus néfaste pour le Voc. Comme suggéré par la littérature, nous avons cependant montré que de simples recuits à l'air pouvaient permettre de récupérer des niveaux de passivation similaires à notre référence ITO; on peut aussi imaginer optimiser les dépôts afin de supprimer cet effet néfaste.

En somme, nous avons montré que l'optimisation, seule, de la transparence et de la résistivité de couches TCOs ne suffisait pas pour améliorer les performances des cellules. Le travail de sortie semble aussi jouer un rôle très important pour le FF et il est nécessaire de s'assurer de l'utilisation de la technique de mesure la plus adaptée pour le déterminer.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous avons allié l'utilisation de techniques originales de caractérisation électrique à la modélisation et à la simulation numérique pour contribuer à l'amélioration de la compréhension du rôle du contact ITO/a-Si:H sur le fonctionnement des cellules photovoltaïques HET et permettre d'identifier des voies d'amélioration de leur rendement.

L'objectif principal du chapitre 2 était de construire une modélisation réaliste des défauts de volume et du transport électronique dans les couches épaisses de silicium amorphe hydrogéné en fonction du dopage, qui puisse être utilisée pour la simulation des cellules complètes. Avant cette thèse, une telle modélisation était inexistante au sein du laboratoire. Après une étude théorique des mécanismes de dopage et de création des défauts dans a-Si:H, nous nous sommes intéressés à la technique de caractérisation de la conductivité en température sur des échantillons dopés et intrinsèques. Celle-ci donne un paramètre clef, l'énergie d'activation, qui permet de quantifier le dopage effectif des couches a-Si:H. **Après avoir montré le rôle du rapport de concentrations défauts/dopants sur l'équilibre électrostatique d'une couche épaisse d'a-Si:H, nous avons ensuite donné une procédure de calibration des paramètres des modèles qui permette de reproduire les mesures de conductivité dans une gamme de température correspondant au régime de conduction dans les états étendus.** Nous nous sommes également interrogés sur les limites de cette méthodologie qui repose sur l'étude de couches d'une centaine de nanomètres. **Nous avons en outre mis en évidence une augmentation de l'énergie d'activation effective des couches lorsque leur épaisseur était diminuée à une dizaine de nanomètres.** Nos simulations de tels échantillons ont effectivement révélé que **la conductivité des couches fines était sensible aux impuretés chargées qui peuvent être présentes aux interfaces.** De même, **les prises de contact en aluminium déposées sur ces échantillons ne sont pas optimales et induisent une très forte résistance de contact ;** l'extraction de l'énergie d'activation des couches nanométriques est alors remise en question. En outre, nous ne pouvons pas écarter l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de l'énergie d'activation témoigne d'une modification des propriétés des couches en fonction de l'épaisseur déposée. A défaut, nous utilisons les informations des couches épaisses pour calibrer les modèles, mais **nous suggérons de poursuivre ces recherches avec une technique de caractérisation plus adaptée à l'étude de ces ordres de grandeur de couches** et qui soit si possible applicable dans un contexte d'optimisation industriel.

Nos observations concernant l'influence des contacts sur la conductivité des couches aussi fines ont particulièrement motivé nos études sur le travail de sortie effectif de l'ITO présentées dans les chapitres 3 et 4.

Le chapitre 3 avait pour sujet l'étude du travail de sortie effectif de l'ITO. Nous avons d'abord présenté une étude bibliographique permettant de comprendre le lien entre les propriétés structurales, optiques et électriques de l'ITO avec la position de son niveau de Fermi dans la bande de conduction en fonction de la concentration en oxygène dans le film. Nous avons ensuite évalué les techniques usuelles de caractérisation du travail

de sortie des couches minces d'ITO comme l'XPS, l'UPS, le KFM ou les techniques C(V) et I(V) appliquées aux structures de diodes ITO/c-Si. Nous avons également proposé et évalué d'autres techniques utilisées plus classiquement par la communauté de la microélectronique comme la mesure C(V), I(V) ou IPE sur biseau de SiO₂. Il ressort que **la valeur du travail de sortie est toujours une valeur effective qui dépend à la fois de la technique utilisée mais aussi de la structure de test considérée**. Le choix de la technique à utiliser dépend alors essentiellement de l'application visée. L'utilisation de techniques sensibles à une interface particulière se révéleront inutiles si cette interface n'apparaît pas dans le dispositif électronique et si les propriétés volumiques sont écrantées par les propriétés des interfaces. L'XPS, l'UPS et le KFM sont des techniques qui sondent uniquement la surface des échantillons qui est soumise aux contaminations et qui risque de s'oxyder à l'air; nous ne recommandons donc pas leur utilisation pour connaître le travail de sortie des TCO présents dans les cellules. **Nous recommandons plutôt l'utilisation de techniques sensibles à l'interface inférieure, comme les mesures électriques C(V) et I(V) ou électro-optiques comme l'IPE.**

Le chapitre 4 nous a ensuite permis d'aller plus loin dans l'évaluation des techniques, en les confrontant à différents films d'ITO obtenus avec différentes conditions de dépôt. **Le choix du substrat sur lequel est déposé l'ITO semble cependant avoir un effet majeur sur les résultats.** Notamment, nous remettons en question l'utilisation de substrats silicium : l'interface ITO/c-Si est potentiellement dégradée et nous avons des raisons de penser qu'un phénomène de *Fermi pinning* se produit à l'interface ITO/c-Si : les valeurs de EWF extraites par C(V) sont invariantes avec le débit d'oxygène. **Nous avons par contre obtenu des résultats cohérents avec les trois techniques C(V) I(V) et IPE sur biseau de SiO₂.** Nous avons notamment obtenu une corrélation nette du travail de sortie extrait avec le débit d'oxygène; une augmentation de 0.5eV a été obtenue en augmentant le débit d'oxygène par rapport aux débits standards. Nous avons alors cherché à savoir si un tel écart était toujours présent lorsque l'ITO était déposé sur a-Si:H en adaptant notre méthodologie d'extraction à des structures MSOS originales de type ITO/a-Si:H/SiO₂/c-Si. Nous avons pu faire deux constatations principales. Premièrement, **il semble que les variations du travail de sortie soient écrantées par la présence d'une couche dopée d'a-Si:H**; nous avons d'ailleurs pu l'expliquer par simulation; ce résultat nous a conduit à proposer une explication dans le chapitre 5 pour la faible sensibilité du Voc par rapport au travail de sortie des TCOs dans les cellules HET. Deuxièmement, les valeurs de EWF sont plus faibles sur a-Si:H que sur SiO₂; nous n'avons cependant pas pu conclure sur l'origine de ce décalage par manque d'échantillons : il est en effet possible que ce soit entièrement dû à des charges positives à l'interface a-Si:H/SiO₂ et non à une modification du travail de sortie effectif de l'ITO sur a-Si:H. **Les résultats du chapitre 5 nous confortent notamment dans l'idée que la valeur de travail de sortie effectif déterminée sur SiO₂ est bien représentative de celle qui est présente dans la cellule.**

Le chapitre 5 est une synthèse des chapitres 2, 3 et 4 : il rassemble les éléments de modélisation des couches a-Si:H et ITO pour construire une modélisation réaliste de la face avant de la cellule complète. Ce chapitre est aussi la preuve qu'une modélisation relativement simple de la cellule permet déjà d'expliquer les tendances expérimentales obtenues suite à l'intégration de couches TCOs différentes et à la variation de l'épaisseur de la couche (p)a-Si:H.

En particulier, **les valeurs de travaux de sortie ajustés dans les simulations pour reproduire ces tendances sont cohérentes avec celles que nous avons caractérisées sur SiO₂ grâce aux nouvelles mesures proposées.** A notre connaissance, une telle cohérence

n'a jamais été obtenue avant cette thèse. Pour cause, la technique C(V) sur c-Si utilisée jusqu'à présent indique toujours des valeurs assez faibles pour l'ITO ($\sim 4.7\text{eV}$) et ne montre pas de variations significatives de ce paramètre en fonction des différents matériaux testés; les performances des cellules ne pouvaient alors s'expliquer qu'en imaginant des mécanismes tunnel complexes entre l'ITO et la face avant ou restaient inexplicables. Nous ne remettons pas en cause la présence de tels mécanismes, nous pensons même qu'il est nécessaire d'en proposer des modélisations physiques acceptables pour aller plus loin dans la compréhension du fonctionnement de la cellule; nous pensons cependant que **l'obtention de forts travaux de sortie très supérieurs à 5eV est une condition électrostatique indispensable pour réduire la résistance série de l'émetteur et obtenir de bons FF**. Dans ce chapitre, nous avons en effet montré que le travail de sortie effectif de la couche TCO affectait beaucoup moins le Voc que le FF. **Le Voc est seulement corrélé à la chute de potentiel dans le substrat, elle-même déterminée essentiellement par le travail de sortie de la couche (p)a-Si:H et son épaisseur**: par sa densité d'états particulière dans la bande interdite et son dopage effectif relativement important, **cette dernière écrante les variations de travaux de sortie à son contact**. Par contre, du point de vue du transport électronique, la désertion de porteurs engendrée par un travail de sortie plus faible pour l'ITO que pour la couche (p)a-Si:H ($< \sim 5.2\text{eV}$) implique une augmentation de la résistance équivalente de cette couche qui limite le FF. Cet effet est d'autant plus critique pour la cellule que l'épaisseur de couche p est réduite. On comprend alors que **l'optimisation du Jsc par la réduction des épaisseurs de l'émetteur est conditionnée par l'optimisation de la valeur de travail de sortie effectif de la couche TCO**. Nous prévoyons cependant une saturation des performances des cellules pour des valeurs de travaux de sortie effectifs très supérieures à $\sim 5.2\text{eV}$. Dans ce cas en effet, les résistances de couches d'émetteurs ne sont plus limitantes; il faut alors continuer à diminuer les recombinaisons aux interfaces et dans le substrat ainsi que les résistances séries équivalentes dues par exemple à la métallisation et aux autres couches.

Dans ce dernier chapitre, nous avons élargi notre étude de l'ITO à d'autres TCOs comme l'IO et IWO et leurs homologues hydrogénés. Nous avons cette fois encore obtenu une cohérence globale entre les caractérisations de travail de sortie sur SiO_2 , les simulations et les résultats expérimentaux de cellule. Après analyse des résultats, **il est indispensable de prendre en compte le paramètre travail de sortie de la couche TCO en plus de ses propriétés de transparence et de résistivité pour optimiser les performances des cellules**. Il faut également limiter les dégradations subies par les interfaces à cause des étapes intégratives de ces couches, comme les dépôts qui présentent notamment un intense rayonnement UV. Par ailleurs, **l'optimisation de la résistance latérale de la couche TCO n'a pas eu d'effet visible sur le FF**: les effets 1D verticaux liés au travail de sortie sont prépondérants.

Par ce travail de thèse, nous mettons donc l'accent sur l'importance de choisir une technique de caractérisation du travail de sortie adaptée pour mener à bien les optimisations de la cellule HET; l'approfondissement des techniques C(V) et IPE sur biseau d'oxyde se révèle être une bonne voie de recherche dans ce sens. Or, la communauté scientifique envisage dans l'avenir proche l'utilisation de TCOs alternatifs très différents de l'ITO; il faut alors dès à présent s'interroger sur l'adaptation des techniques de caractérisation du travail de sortie à ces matériaux.

Perspectives

Dans la continuité directe de ce travail de thèse, nous pouvons envisager un certain nombre d'études complémentaires. De façon générale, ces recherches peuvent être étendues et adaptées à l'optimisation de la face arrière de la cellule mais nous pouvons également citer d'autres exemples :

1. Caractérisation

- Envisager des caractérisations fines des défauts dans la bande interdite des couches de silicium amorphe hydrogéné [56, 218].
- Compléter notre étude sur l'effet d'une couche a-Si:H sur la variation du travail de sortie de l'ITO et sur la dépendance du travail de sortie de l'ITO en fonction du substrat sur lequel il est déposé (voir 4.2.5).
- Utiliser les techniques C(V), IPE sur biseau de SiO₂ pour caractériser plus systématiquement les couches TCOs et notamment pour identifier les voies d'amélioration du travail de sortie effectif et pour étudier les effets de l'hydrogénation des couches par exemple (voir 5.4.3).
- Optimiser le banc IPE pour permettre une caractérisation plus aisée des couches TCOs à fort travail de sortie (voir 3.2.8.3 et 4.1.4). Par exemple, le rapport signal/bruit peut être augmenté en permettant le placement de la fibre optique à 90° et en réduisant le bruit électronique grâce à des techniques de modulation de l'éclairement couplées à une détection synchrone de courant.

2. Simulation

- Améliorer la modélisation du transport dans les couches a-Si:H et évaluer l'effet du mécanisme *hopping* [219] sur les performances des cellules.
- Modéliser le transport tunnel entre l'ITO et les couches a-Si:H, ce qui permettrait de simuler l'ITO comme un semiconducteur, de réaliser des simulations du transport en 2D et de prendre en compte la résistance de contact entre la métallisation et la couche TCO.

Paramètres utilisés dans les simulations

A

A.1 Densité d'état dans la bande interdite d'a-Si:H

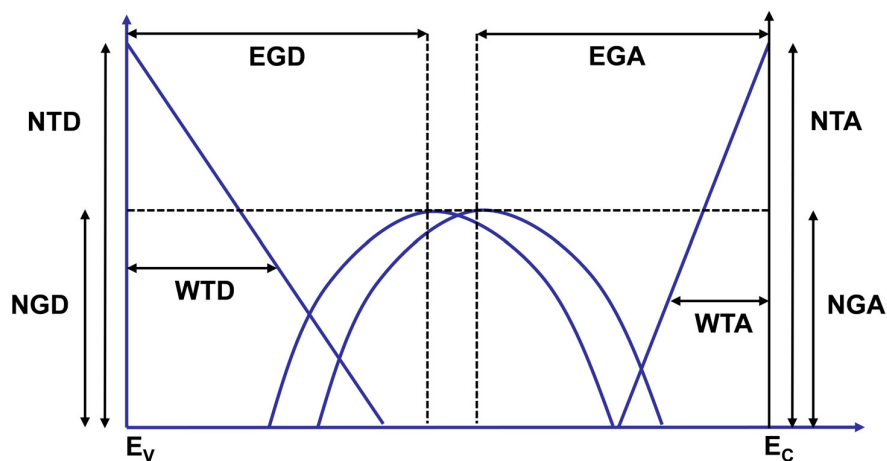


FIGURE A.1 – Représentation des queues de bandes et des gaussiennes dans la bande interdite du silicium amorphe hydrogéné et définition des paramètres caractéristiques. Les lettres T et G font respectivement référence aux queues de bandes et aux gaussiennes. Ces dernières sont des représentations équivalentes en états monovalents (transitions à 1 électron) d'une gaussienne de liaisons pendantes, qui sont des états amphotères, alors NGD et NGA doivent être égaux.

A.2 Tableaux de paramètres

Voir les pages suivantes.

Paramètres électriques	Notations	Unités	(p)a-Si:H*	(ip)a-Si:H*	(i)a-Si:H*	(n)a-Si:H**	(n)c-Si	SiO ₂
Dopage effectif (énergie d'activation)	E_A	eV	0.3	0.7	$> 0.9 (E_V)$	0.37	—	—
Dopage	N_{DOP}	cm^{-3}	1×10^{19}	1×10^{15}	$< 1 \times 10^{13}$	1×10^{17}	2×10^{15}	—
Constante diélectrique	ϵ	$\times \epsilon_0$	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	3.9
Gap de mobilité	E_G	eV	1.7	1.7	1.7	1.73	1.12	9
Affinité électronique	χ	eV	3.85	3.85	3.85	3.93	4.05	0.9
Mobilité des électrons	μ_n	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	10	10	10	10	1500 (var.)	—
Mobilité des trous	μ_p	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.1	4	4	4	450 (var.)	—
Densité d'états effective (BC)	N_C	cm^{-3}	2.5×10^{20}	2.5×10^{20}	2.5×10^{20}	2×10^{21}	2.8×10^{19}	—
Densité d'états effective (BV)	N_V	cm^{-3}	2.5×10^{20}	2.5×10^{20}	2.5×10^{20}	2×10^{21}	1.04×10^{19}	—
Vitesse de saturation (électrons)	v_e		1.1×10^7	1.1×10^7	1.1×10^7	1.1×10^7	1.1×10^7	—
Vitesse de saturation (trous)	v_h	cm s^{-1}	9.5×10^6	9.5×10^6	9.5×10^6	9.5×10^6	9.5×10^6	—
Durée de vie SRH (électrons et trous)	τ_n, τ_p	s	—	—	—	—	1×10^{-3}	—

TABLE A.1 – Valeurs des paramètres électriques généraux des couches de silicium amorphe hydrogéné, du silicium cristallin et de la silice. * Les paramètres des couches intrinsèques, micro-dopées et dopées p sont calibrés par rapport aux mesures de conductivité en fonction de la température des couches correspondantes (voir 2.3.1.3). ** La couche n est un matériau effectif. Les paramètres de celle-ci sont ajustés afin d'aligner son niveau de Fermi avec celui du silicium cristallin n (voir 5.2.4).

Paramètres des défauts		Notations	Unités	(p)a-Si:H*	(ip)a-Si:H*	(i)a-Si:H*	(n)a-Si:H**
États Donneurs							
Queues de bandes	Densité d'états à E_V	NTD	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$	2.5×10^{21}	2.5×10^{21}	2.5×10^{21}	2×10^{21}
	Énergie caractéristique de décroissance (BV)	WTD	eV	0.06	0.06	0.06	0.06
	Section efficace de capture des électrons	σ_{TD_e}	cm^2	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}
	Section efficace de capture des trous	σ_{TD_h}	cm^2	1×10^{-17}	1×10^{-17}	1×10^{-17}	1×10^{-17}
États Accepteurs							
Queues de bandes	Densité d'états à E_C	NTA	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$	1×10^{21}	1×10^{21}	1×10^{21}	2×10^{21}
	Énergie caractéristique de décroissance (BC)	WTA	eV	0.03	0.03	0.03	0.03
	Section efficace de capture des électrons	σ_{TA_e}	cm^2	1×10^{-17}	1×10^{-17}	1×10^{-17}	1×10^{-17}
	Section efficace de capture des trous	σ_{TA_h}	cm^2	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}
États Donneurs							
Défauts profonds	Densité maximale	NGD	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$	3.761×10^{19}	3.761×10^{15}	3.761×10^{13}	3.761×10^{17}
	Position énergétique	EGD	eV	0.5	0.5	0.5	1
	Largeur caractéristique	WGD	eV	0.15	0.15	0.15	0.15
	Section efficace de capture des électrons	σ_{GD_e}	cm^2	1×10^{-14}	1×10^{-14}	1×10^{-14}	1×10^{-14}
Défauts profonds	Section efficace de capture des trous	σ_{GD_h}	cm^2	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}
États Accepteurs							
Défauts profonds	Densité maximale	NGA	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$	3.761×10^{19}	3.761×10^{15}	3.761×10^{13}	3.761×10^{17}
	Position énergétique	EGA	eV	1	1	1	0.5
	Largeur caractéristique	WGA	eV	0.15	0.15	0.15	0.15
	Section efficace de capture des électrons	σ_{GA_e}	cm^2	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}
Défauts profonds	Section efficace de capture des trous	σ_{GA_h}	cm^2	1×10^{-14}	1×10^{-14}	1×10^{-14}	1×10^{-14}

TABLE A.2 – Valeurs des paramètres de défauts des couches de silicium amorphe hydrogéné. * Les paramètres des couches intrinsèques, micro-dopées et dopées p sont calibrés par rapport aux mesures de conductivité en fonction de la température des couches correspondantes (voir 2.3.1.3). ** La couche n est un matériau effectif. Les paramètres de celle-ci sont ajustés afin d'aligner son niveau de Fermi avec celui du silicium cristallin n (voir 5.2.4).

Glossaire

B₂H₆ Diborane.

E_A Énergie d'activation ($E_F - E_V$ ou $E_C - E_F$).

PH₃ Phosphine.

R_s Résistance série.

SiH₄ Silane.

V_{fb} Tension de bandes plates.

a-Si:H Silicium amorphe hydrogéné.

AIE Agence Internationale de l'Énergie.

AlCu Alliage composé d'aluminium et de cuivre.

AZO Oxyde de zinc dopé à l'aluminium.

C(V) Technique de mesure de capacité en fonction de la tension.

c-Si Silicium cristallin.

CEA Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives.

CMP Polissage chimique et mécanique (*Chemico-Mechanical Polishing* en anglais).

CNL Niveau de neutralité électrique (*Charge Neutrality Level* en anglais).

Dit Densité d'états d'interface (*Interface Traps Densities* en anglais).

DPM Modèle basé sur la description d'un équilibre de formation de défauts permettant de calculer la densité d'états des liaisons pendantes dans a-Si:H (*Defect Pool Model* en anglais).

DVAP Modèle du transfert de valence (*Dopant-Valence-Alternation Pair* en anglais).

EOT Épaisseur équivalente d'oxyde (*Equivalent Oxide Thickness* en anglais).

EPIA European Photovoltaic Industry Association.

EFW Travail de sortie effectif (*Effective WorkFunction* en anglais).

FDTD Méthode de calcul de différences finies dans le domaine temporel (*Finite-Difference Time-Domain* en anglais).

FF Facteur de Forme (*Fill Factor* en anglais).

FTIR Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transform Infra-Red spectroscopy* en anglais).

FWHM Largeur à mi-hauteur (*Full-Width at Half Maximum* en anglais).

HET Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium amorphe/cristallin.

HWCVD Technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par fil chaud (*Hot-Wire Chemical Vapor Deposition* en anglais).

I(V) Technique de mesure de courant en fonction de la tension.

I(V,T) Technique de mesure de courant en fonction de la tension et de la température.

INES Institut National de l'Énergie Solaire.

IO Oxyde d'indium (*Indium Oxide* en anglais).

IOH Oxyde d'indium hydrogéné (*Indium Oxide* en anglais).

IPE PhotoEmission Interne (*Internal PhotoEmission* en anglais).

IR Domaine de l'infra-rouge.

ITO Oxyde d'indium dopé à l'étain (*Indium Tin Oxide* en anglais).

IWO Oxyde d'indium dopé au tungstène.

IWOH Oxyde d'indium hydrogéné dopé au tungstène.

Jsc Densité de courant de court-circuit (*Short-Circuit current density* en anglais).

KFM Technique de microscopie à force atomique utilisant le principe de la sonde Kelvin (*Kelvin probe Force Microscopy* en anglais).

LCD Écran à cristaux liquides (*Liquid Crystal Displays* en anglais).

Leti Laboratoire d'Électronique et des Technologies de l'Information.

MIM Métal-Isolant-Métal.

MIS Métal-Isolant-Semiconducteur.

MOS Métal-Oxyde-Semiconducteur.

MT Type de mécanisme de transport tunnel assisté par les pièges (*Multi-step Tunneling* en anglais).

OLED Diode électro-luminescente organique (*Organic Light-Emitting Diode* en anglais).

PECVD Technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* en anglais).

PLD Technique de dépôt utilisant un faisceau laser pulsé (*Pulsed Laser Deposition* en anglais).

PVD Dépôt physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition* en anglais).

QSSPC Mesure de photo-conductance en régime quasi-statique (*Quasi-Steady-State Photo-Conductance* en anglais).

RPE Spectrométrie de résonance paramagnétique électronique.

sccm Unité de débit de gaz standardisée donnée en centimètres cubes par minute (*Standard Cubic Centimeters per Minute* en anglais).

SIMS Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (*Secondary Ion Mass Spectroscopy* en anglais).

SRH Shockley-Read-Hall.

TCO Oxyde transparent et conducteur (*Transparent Conductive Oxide* en anglais).

TEM Microscopie électronique en transmission (*Transmission Electron Microscopy* en anglais).

TFT Transistor en couches minces (*Thin Film Transistor* en anglais).

TLM Mesure de résistance de contact par la technique de la longueur de transfert (*Transfer Length Method* en anglais).

UPS Spectroscopie des photo-électrons utilisant les rayons UV (*Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy* en anglais).

UV Ultra-Violets.

Voc Tension de circuit-ouvert (*Open-Circuit Voltage* en anglais).

XPS Spectroscopie des photo-électrons utilisant les rayons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* en anglais).

XRD Technique de diffraction X (*X-Ray diffraction* en anglais).

Liste des figures

1.1	Part de l'électricité dans la consommation finale d'énergie. Source : International Energy Agency - Key World Energy Statistics 2013 [1]. *autres : dont géothermie, éolien, solaire, chaleur. $1tep = 1$ tonne équivalent pétrole. $1Mtep = 4.1868 \times 10^{16}J = 11.63TWh$	1
1.2	Évolution des différentes filières de production d'électricité dans le Monde de 1971 à 2011. Source : International Energy Agency - Key World Energy Statistics 2013 [1]. *autres (4.5%) : dont géothermie, éolien, solaire, biomasse, chaleur. **thermique fossile : dont charbon (41.3%), gaz naturel (21.9%), pétrole (4.8%).	2
1.3	Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. . . .	4
1.4	Évolution des meilleurs rendements mondiaux de cellules photovoltaïques obtenus en laboratoire de 1976 à 2014 classés par filière : multijonctions, GaAs simple jonction, silicium cristallin, couches minces et technologies émergentes [15].	5
1.5	Photographie d'une cellule HET réelle (a) et schéma 3D détaillant l'empilement de matériaux qui la compose (b). La texturation de surface n'est pas représentée sur le schéma.	6
1.6	Diagramme de bandes schématique d'une cellule HET. N.V. : Niveau du Vide; E_F : niveau de Fermi; $h\nu$: énergie d'un photon incident; E_A : énergie d'activation; V_{c-si} : différence de potentiel dans le substrat. Les étoiles représentent des défauts ou des pièges; les flèches symbolisent le déplacement des porteurs de charge.	7
2.1	Représentation de la structure atomique du silicium cristallin (a) et du silicium amorphe hydrogéné (b).	11
2.2	Illustration de la notion de défaut dans c-Si (a) et dans a-Si (b).	12
2.3	Représentation des niveaux énergétiques E_{d1} et E_{d2} dans les cas d'énergie de corrélation positive et négative. Il est également indiqué l'état de charge lorsque le niveau de Fermi se trouve dans une des 3 zones énergétiques délimitées par E_{d1} et E_{d2}	13
2.4	Représentation schématique de l'orbitale moléculaire du Silicium et de la densité d'états résultante pour a-Si:H (traits pleins) en comparaison avec la densité d'états du c-Si (traits pointillés).	14
2.5	Représentation simplifiée du mécanisme de dopage dans le silicium cristallin. Trois cas sont représentés : (a) Silicium non dopé, (b) dopage n au Phosphore, (c) dopage p au Bore.	15

2.6	Variation expérimentale de la conductivité à température ambiante d'échantillons d'a-Si:H dopés n ou p en fonction des ratios débits gaz dopants / débit de silane. Les données sont extraites de la référence [52]. Les matériaux obtenus pour les faibles débits de B_2H_6 sont de type <i>compensé</i> , terme inspiré par la continuité des courbes entre les domaines PH_3 et B_2H_6	16
2.7	Exemples de configurations non-stable, active et inactive d'un atome dopant de Bore dans a-Si. Schéma inspiré de [57].	17
2.8	Représentation de l'évolution des états des défauts dans la bande interdite des couches d'a-Si:H pour différents dopages [44].	18
2.9	Densités d'états amphotères $D(E)$ prédites par le Defect Pool Model, représentées pour a-Si:H dopé n , intrinsèque et dopé p . Comme indiqué, chaque gaussienne d'états amphotères D^+ , D^0 et D^- peut être divisée en deux gaussiennes représentant les transitions mono-électroniques $+ / 0$ et $0 / -$ et séparées par une énergie de corrélation, ce qui fait au total six composantes dans la bande interdite.	20
2.10	Illustration des différents lieux de conduction possibles dans la densité d'états du silicium amorphe ainsi que de leur importance relative pour deux températures T_1 et T_2 avec $T_1 > T_2$ [64].	26
2.11	Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de $1/T$ permettant de mettre en évidence les différents régimes de conduction : σ_1 , σ_2 et σ_3	26
2.12	Structure des échantillons réalisés pour mesurer la conductivité des couches d'a-Si:H. Les longueurs caractéristiques nécessaires pour calculer la conductivité sont représentées sur le schéma.	27
2.13	Masque utilisé pour le dépôt des métallisations des échantillons destinés aux mesures de conductivité.	27
2.14	Principe de la technique TLM permettant d'extraire la résistance spécifique de contact ρ_c . d est défini comme la largeur d'un contact métallique, comme représenté figure 2.12.	28
2.15	Courants entrants et sortants de la structure en fonction du temps pour différentes températures. On applique la tension à $t=0$	29
2.16	Modélisation des résistances de couche, de contact et des fuites sur la structure utilisée.	29
2.17	Vérification de la linéarité des courbes $I(V)$ s obtenues à température ambiante (293K) (a) et à 373K (b) pour un échantillon d'a-Si:H intrinsèque de 70nm d'épaisseur. L'écartement des électrodes est ici de 1mm.	30
2.18	Mesures de conductivité en fonction de la température à deux instants différents séparés de 15 jours.	31
2.19	Représentation en fonction de la température de la contribution de la résistance de contact R_C dans les résistances totales R_{L2} et R_{L4} mesurées pour les écartements respectifs L_2 et L_4 d'échantillons dopés et intrinsèques.	32
2.20	Diagramme de bandes à l'équilibre d'une structure métal/semiconducteur. $N.V.$ est le niveau du vide, χ_{SC} est l'affinité électronique du semiconducteur, WF_M est le travail de sortie du métal et ϕ_b est la barrière Schottky [13].	34

2.21	Représentation des queues de bandes et des gaussiennes dans la bande interdite du silicium amorphe hydrogéné et définition des paramètres caractéristiques. Les lettres T et G font respectivement référence aux queues de bandes et aux gaussiennes. Ces dernières sont des représentations équivalentes en états monovalents (transitions à 1 électron) d'une gaussienne de liaisons pendantes, qui sont des états amphotères, alors NGD et NGA doivent être égaux.	37
2.22	Structure 2D simulée.	39
2.23	(a) Mesures de conductivité des couches d'a-Si:H en fonction de $1000/T$ et du débit de gaz dopant. (b) Energie d'activation et conductivité à 300K extraites de (a).	42
2.24	Densité d'états dans la bande interdite du silicium amorphe hydrogéné introduite dans le simulateur. Le niveau de Fermi est indiqué pour trois valeurs de densité des gaussiennes (N_{GD}) différentes, et pour un dopage fixe ($N_{DOP} = 3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$). N_{GA} est fixe dans cette étude car ce paramètre ne joue pas sur l'électrostatique pour ces conditions de dopage. Dans les études suivantes, plus complètes, on a bien gardé $NGA=NGD$. La valeur élevée de la densité de défauts représentée ici est choisie arbitrairement et correspond généralement aux valeurs maximales introduites dans les simulations.	43
2.25	Énergie d'activation extraite des simulations de couches simples de silicium amorphe hydrogéné en fonction du dopage et des modèles de défauts introduits.	44
2.26	Illustration des trois régions caractéristiques pour l'énergie d'activation extraite des simulations de couches simples de silicium amorphe hydrogéné en fonction du dopage dans le cas où une densité de gaussiennes est fixée à $N_{GD} = 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	45
2.27	Illustration de l'effet du paramètre β et de la position énergétique des gaussiennes sur les simulations de conductivité des couches d'a-Si:H en fonction du dopage. (a) et (b) : énergie d'activation. (c) et (d) : conductivité à 300K à l'obscurité et sous lumière. Dans les cas (a) et (c) $EGD = 0.8\text{eV}$ tandis que dans les cas (b) et (d) $EGD = 0.5\text{eV}$. Les zones foncées correspondent aux valeurs expérimentalement atteignables pour l'énergie d'activation et la conductivité.	46
2.28	Conductivité simulée à 300K à l'obscurité et sous lumière pour trois valeurs de mobilité des trous dans le cas où EGD est fixé à une valeur de 0.5eV [78]. La mobilité des électrons vaut $\mu_n = 10 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. L'intensité de la source lumineuse est arbitraire. La longueur d'onde de la source est fixée à 660nm , ce qui correspond à la longueur d'onde des diodes électroluminescentes généralement utilisées expérimentalement pour avoir une photogénération la plus uniforme possible dans l'épaisseur de la couche.	48
2.29	Conductivité à l'obscurité simulée en fonction de la température. Les paramètres sont ajustés afin de reproduire les caractéristiques d'un échantillon dopé p (voir annexe A).	49
2.30	Protocole de vérification de l'effet d'une dégradation éventuelle du dépôt d'TTO sur la couche a-Si:H.	49

2.31	Conductivité des échantillons dopés (symboles vides) et intrinsèques (symboles pleins) en fonction de $1000/T$. Les symboles carrés représentent les mesures d'échantillons témoins sans dépôt d'ITO. Les ronds et les triangles représentent les mesures d'échantillons ayant subi un dépôt d'ITO respectivement avec et sans recuit <i>in situ</i> à 200°C	51
2.32	(a) Mesures de conductivité en température à l'obscurité pour 3 épaisseurs différentes de silicium amorphe standard dopé p . (b) Énergie d'activation extraite des courbes de conductivité tracée en fonction de l'épaisseur des échantillons.	52
2.33	Structure utilisée pour la simulation de l'effet de charges fixes à la surface du silicium amorphe hydrogéné dopé p ($E_A = 0.3\text{eV}$). La ligne en tirets est l'axe de coupe utilisé pour l'extraction des diagrammes de bandes. . .	53
2.34	(a) Diagramme de bandes et (b) concentration de porteurs majoritaires extraits d'une coupe transversale dans la structure simulée de la figure 2.33 pour différentes densités de charges fixes Q_f en surface.	53
2.35	Simulation de l'effet d'une densité de charge Q_f à la surface de la couche d'a-Si:H dopée sur sa conductivité en fonction de $1000/T$ et de l'épaisseur de la couche. (a) $Q_f = 10^{10}\text{cm}^{-2}$ et (b) $Q_f = 3 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$	54
2.36	Structure utilisée pour la simulation de l'effet d'une différence de travail de sortie entre les contacts métalliques et la couche de silicium amorphe dopée. La ligne en tirets est l'axe de coupe utilisé pour l'extraction des diagrammes de bandes. $E_A = 0.3\text{eV} \Rightarrow WF_{a\text{-Si:H}(p)} \sim 5.2\text{eV}$	55
2.37	(a) Diagramme de bandes et (b) concentration de porteurs majoritaires extraits d'une coupe transversale dans la structure simulée pour différentes valeurs de ΔWF , montrant l'effet de désertion de trous sous les contacts. $E_A = 0.3\text{eV} \Rightarrow WF_{a\text{-Si:H}(p)} \sim 5.2\text{eV}$	55
2.38	Résistance spécifique de contact ρ_c , extraite par simulation de la technique TLM, en fonction de l'épaisseur de la couche et tracée pour trois valeurs de ΔWF	56
2.39	Simulation de l'effet d'une différence de travail de sortie $\Delta WF \sim 0.3\text{eV}$ entre la couche d'a-Si:H dopée et les contacts métalliques sur sa conductivité simulée en fonction de la température.	57
3.1	Représentation du motif élémentaire de la structure bixbyite de l'oxyde d'indium. Deux sites Indium sont représentés : ils se distinguent par leurs environnements différents constitués de sites oxygène et de sites vacants [112].	62
3.2	Spectre de diffraction de l'ITO standard Leti superposé aux pics de référence de la fiche 01-089-4597 (pics de diffraction de l'oxyde d'indium cubique de formule $\text{In}_{1.875}\text{O}_3\text{Sn}_{0.125}$ [112]). Les indices (h,k,l) [13] de chaque plan de diffraction sont donnés en face de chaque pic. (Diffraction de poudre en incidence rasante ($\omega = 1^{\circ}$), balayage angulaire : $25^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$, source de rayons X : K_{α} Cu).	63
3.3	Schématisme du diagramme d'énergie de la structure de bandes de l'oxyde d'indium dopé indiquant la distinction entre gap optique et le gap fondamental : ΔE_g^{B-M} est dû à l'effet Burstein-Moss [120] expliqué en 3.1.4.1, page 68 ; ΔE_g^{I8} est la conséquence de transitions optiques interdites depuis le haut de la bande de valence [121].	63

3.4	Définition du travail de sortie (W_{ITO}), de l'affinité électronique (χ_{ITO}), et du potentiel d'ionisation (I_p) de l'ITO dans un diagramme d'énergie référencé par rapport au niveau du vide ($N.V.$). $E_{G(opt)}$ est le gap optique et E_{G0} est le gap fondamental. E_F , E_C et E_V désignent respectivement le niveau de Fermi, le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence.	66
3.5	Illustration de l'effet de l'augmentation de la concentration de porteurs sur la transparence de deux couches d'ITO calculée avec le simulateur OPAL [138]. Ces calculs sont réalisés à partir de mesures d'indices n et k par ellipsométrie. Le spectre solaire AM1.5G [139] est superposé pour illustrer l'intérêt de l'utilisation de l'ITO en face avant des cellules solaires.	69
3.6	Extraction du gap optique E_G de l'ITO standard Leti par deux méthodes équivalentes : (a) et (b). Ces couches n'étant pas parfaitement cristallines, il est fréquent de constater une queue d'absorption pour les énergies inférieures à E_G : elle peut provenir de l'absorption par les défauts dans le gap et est appelée <i>Urbach Tail</i> [135, 142].	70
3.7	(à gauche) Représentation schématique d'une plaquette de silicium 200mm soumise aux tests électriques. (au milieu) Zoom sur une puce photo-répétée contenant divers dispositifs. (à droite) Zoom sur les dispositifs principalement caractérisés dans cette thèse, de surface active croissante : $5\mu m \times 5\mu m$, $10\mu m \times 10\mu m$, $20\mu m \times 20\mu m$, $50\mu m \times 50\mu m$ et $100\mu m \times 100\mu m$	72
3.8	Représentation simplifiée de quelques étapes de réalisation des capacités MOS à grille ITO étudiées dans cette thèse. Vues en coupe d'une cavité réalisée par photolithographie dans une couche épaisse d'oxyde de silicium à la surface d'une plaquette de silicium : (a) après formation des cavités (b) après dépôt de l'ITO et de la résine (c) après gravure et (d) après retrait final de la résine.	72
3.9	Schéma simplifié d'une mesure de photoémission externe.	73
3.10	Schéma de bandes expliquant le processus d'absorption de l'énergie $h\nu$ d'un photon incident par un électron situé à E_i possédant une énergie de liaison $E_L = E_i - E_F$. Dans son état excité, le photoélectron possède une énergie $E_i + h\nu$. L'excès d'énergie par rapport au niveau du vide $N.V.$ constitue son énergie cinétique E_K . La différence de travaux de sortie entre l'analyseur et l'échantillon $qV_i = WF_a - WF_e$ crée un champ électrique accélérant le photoélectron. L'énergie cinétique résultante est notée E'_k et sera mesurée par l'analyseur. Le seuil de photoémission E_S est déterminé par les photoélectrons de plus faible énergie cinétique ($E_K = 0$).	74
3.11	Spectre XPS obtenu après abrasion ionique (ions Ar^+) de la surface d'un échantillon d'ITO standard Leti. Les flèches indiquent les pics caractéristiques des orbitales atomiques des éléments présents.	75
3.12	Spectres XPS haute résolution obtenus après abrasion ionique (ions Ar^+ , 500eV) de la surface d'un échantillon d'ITO standard Leti : (a) pic O_{1s} (b) pics In_{3d} et (c) pics Sn_{3d} . A côté de chaque pic est indiquée la concentration atomique de l'élément correspondant donnée par le programme de l'instrument de mesure.	76
3.13	Spectre XPS haute résolution obtenu après abrasion ionique (ions Ar^+ , 500eV) de la surface d'un échantillon d'ITO standard Leti et extraction de la quantité $E_{VBM} = E_V - E_F$	76

3.14	Spectre UPS obtenu après abrasion ionique (ions Ar^+) de la surface d'un échantillon d'ITO standard Leti. Les flèches indiquent la position du niveau de Fermi E_F , le haut de la bande de valence E_V , ainsi que le seuil de photoémission (E_S) et l'énergie de la source ($h\nu = 21.2\text{eV}$) permettant d'obtenir le travail de sortie de l'ITO (WF). Les extractions donnent ici $E_V - E_F = 3.6 \pm 0.1\text{eV}$ et $WF = 3.9 \pm 0.1\text{eV}$	77
3.15	Schéma de fonctionnement de la technique KFM double passage [145]. Le premier passage (a) consiste à mesurer la topographie en mode <i>tapping</i> de l'AFM. Le deuxième passage (b) consiste à mesurer la différence de potentiel V_{CPD} entre la pointe et le matériau en annulant la force résultante F_ω par l'application d'une tension V_{DC} égale à V_{CPD}	79
3.16	Image AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) de la surface d'un échantillon standard ITO Leti mesuré en atmosphère N_2 anhydre. L'amplitude de variation d'altitude est de 5nm entre les zones sombres et les zones claires. Référence de la pointe : BG-75E #81.	80
3.17	Résultats de mesures de V_{CPD} par KFM en atmosphère N_2 anhydre d'échantillons d'ITO standard, d'aluminium (Al) et de ruthénium (Ru). La distance entre la pointe et la surface est fixée à $LH = 50\text{nm}$. Référence de la pointe PtIr : BG-75E #81.	81
3.18	Diagramme de bande d'un métal en contact avec un silicium de type n (a) et de type p (b).	82
3.19	Tracé de $C^{-2}(V)$ montrant la méthodologie d'extraction du dopage et de la tension de diffusion interne d'une diode Schottky.	84
3.20	Schéma équivalent d'une diode ITO/c-Si polarisée en inverse.	85
3.21	Tracé de la fréquence maximale F_{max} définie comme la fréquence de mesure limite pour laquelle la capacité mesurée s'apparente à la capacité de jonction, en fonction de la surface de diode, de la résistance série et pour deux valeurs de dopage de substrat : (a) 10^{15}cm^3 (b) $5 \times 10^{16}\text{cm}^3$. F_c est la fréquence de coupure typique d'un impédancemètre HP4284.	86
3.22	Schémas d'une diode ITO/c-Si mettant en évidence la capacité parasite C_0 due aux bords de la zone de désertion de largeur W . (à gauche) Vue en coupe. (à droite) Vue de dessus.	86
3.23	Tracé de $C^{-2}(V)$ obtenu pour des diodes d'ITO standard.	88
3.24	Représentation schématique des différents mécanismes de transport et de recombinaison des porteurs dans une diode Schottky à l'aide de diagrammes de bandes en régimes direct et inverse – (a) et (b) dans le cas d'un substrat n – (c) et (d) dans le cas d'un substrat p [13].	89
3.25	Diagramme de bandes en présence d'une couche d'oxyde d'épaisseur δ à l'interface métal/silicium [13].	90
3.26	Illustration de l'effet du champ électrique \mathcal{E} sur une barrière de potentiel ϕ_0	91
3.27	Méthodologie d'extraction de la constante de Richardson effective A^{**} et de la barrière ϕ_b à une polarisation inverse V_R donnée (a) et extraction de la barrière à $V_R = 0$ (b).	92
3.28	Obtention de J_0 par extrapolation de la partie directe d'une courbe $I(V)$ en échelle logarithmique.	92
3.29	Méthodologie d'extraction de la hauteur de barrière ϕ_b à partir du courant mesuré pour une polarisation V_F donnée.	93

3.30	Caractéristique $I(V)$ moyenne sur 53 puces réparties uniformément sur la plaque 200mm de diodes ITO standard Leti sur substrat p de surface $S = 2500\mu\text{m}^2$. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type de cet échantillon. Les courbes supérieure (verte) et inférieure (bleue) sont les caractéristiques linéaires calculées selon la loi d'Ohm pour des résistances de 840Ω et $28\text{k}\Omega$ respectivement. Ces deux cas sont représentés par deux schémas à droite du graphe. Le cas 2 représente la résistance à laquelle on devrait s'attendre si la conduction était purement 1D.	93
3.31	Simulation en deux dimensions de nos structures de diode en considérant une condition de bandes plates à l'interface métal/silicium (équivalent à simuler une résistance). (a) Coupe de la structure représentant la distribution du courant dans le substrat cristallin en 2D pour une polarisation de grille de -1V . (b) Caractéristiques courant-tension simulées en 1D et 2D superposées aux mesures.	94
3.32	(a) Caractéristiques courant-tension de diodes ITO standard sur substrat p de différentes surfaces allant de $S = 2500\mu\text{m}^2$ à $S = 2.56\text{mm}^2$. La partie directe se situe à $V_g < 0$. (b) Courant direct en fonction de la surface de diode pour différentes polarisations directes. (c) Courant inverse en fonction de la surface de diode pour différentes polarisations inverses. . .	95
3.33	Mise en évidence du claquage des diodes à $V_D = 3.6\text{V}$ lors d'une mesure $I(V)$ (courbe en trait plein). Les symboles représentent les caractéristiques courant-tension de diodes ITO optimisé sur substrat p pour différentes surfaces allant de $S = 2500\mu\text{m}^2$ à $S = 2.56\text{mm}^2$. La partie directe se situe à $V_g < 0$	95
3.34	Caractéristiques courant-tension d'une diode ITO standard sur substrat p de surface $S = 2500\mu\text{m}^2$ mesurée pour différentes températures allant de 25°C à 160°C . La partie directe se situe à $V_g < 0$	96
3.35	(a) Extraction des hauteurs de barrières à différentes polarisations inverses à partir de la pente des courbes $\ln(J(1/T)/T^2)$. (b) Extraction de la hauteur de barrière à polarisation nulle.	97
3.36	Schéma d'un empilement Métal-oxyde-semiconducteur (MOS) idéal et représentation de son modèle électrique équivalent.	98
3.37	Superposition d'une mesure $C(V)$ à 300kHz et d'une simulation.	99
3.38	Schéma représentant les différents régimes de fonctionnement d'une capacité MOS sur substrat p pour laquelle le travail de sortie du métal est inférieur à celui du substrat : (a) accumulation (b) bandes plates (c) désertion (d) inversion.	100
3.39	Schéma de bandes d'une capacité MOS en bandes plates dans le cas d'un substrat de type p	101
3.40	Schéma d'un empilement Métal-oxyde-semiconducteur (MOS) réel et représentation d'un modèle électrique équivalent.	102
3.41	(à gauche) Schéma en coupe d'un dispositif MOS à grille ITO illustrant la présence d'une capacité parasite de plot C_{plot} . (à droite) Schéma électrique équivalent correspondant à l'illustration de gauche.	103
3.42	(à gauche) Schéma électrique équivalent considéré par le capacimètre. (à droite) Schéma électrique équivalent avec résistance série.	104

3.43	Diagrammes de bandes d'une structure MOS en bandes plates sans charges dans l'oxyde (a), avec une distribution $\rho(x)$ de charges dans l'oxyde (b) et avec un dipôle à l'interface métal/oxyde (c). WF_M est le travail de sortie volumique du métal. EF est le travail de sortie effectif accessible par la mesure $C(V)$	105
3.44	Simulation de l'effet de la présence de charges fixes positives ou négatives à l'interface SiO_2/Si sur une caractéristique $C(V)$ de capacités MOS sur substrat p	105
3.45	Représentation du biseau d'oxyde présent en surface d'une plaquette de silicium 200mm soumise aux tests électriques. (En haut) plaquette de silicium vue de dessus. Deux coupes de dispositifs d'épaisseur d'oxyde différentes sont également représentées. (En bas) vue en coupe simplifiée du biseau d'oxyde sur l'ensemble de la plaquette en omettant la texturation de surface.	107
3.46	Illustration du principe de la technique du biseau appliquée à un bicouche d'oxydes Ox_1 et Ox_2 de permittivités diélectriques respectives ϵ_{Ox1} et ϵ_{Ox2} . (a) Schéma de l'empilement et (b) allure théorique de la tension de bandes plates en fonction de l'épaisseur SiO_2 équivalente (EOT).	107
3.47	Diagrammes de bandes d'une structure MOS illustrant la présence de charges d'interface dues au remplissage des pièges à l'interface SiO_2/Si à une polarisation donnée. (a) cas de pièges donneurs et (b) cas de pièges accepteurs.	108
3.48	Illustration par simulation de l'effet statique et dynamique des états à l'interface SiO_2/Si sur la caractéristique $C(V)$ d'une capacité MOS.	109
3.49	(a) Simulation de la capacité d'inversion d'une structure ITO/oxyde/silicium dans le cas où l'ITO est considéré comme un semiconducteur avec $N_e > 10^{20}cm^{-3}$ et pour différentes valeurs de permittivité diélectrique relative. (b) Ajustement par simulation des mesures $C(V)$ de structures ITO/ $SiO_2/(p)c-Si$ pour différentes épaisseurs de SiO_2 . Les mesures sont réalisées en mode quasi-statique (très basse fréquence) et sous éclaircissement. Les simulations utilisent un modèle de grille métallique pour l'ITO.	110
3.50	Comparaison de mesures $C(V)$ d'empilements $AlCu/SiO_2/(p)c-Si$ et $ITO/SiO_2/(p)c-Si$ à basse fréquence (symboles vides) et haute fréquence (symboles pleins).	112
3.51	(a) Réseau de caractéristiques $C(V)$ de dispositifs MOS à grille ITO d'épaisseurs d'oxyde décroissantes (1kHz). Les extractions de densité énergétique des états d'interface (Dit) sont données pour chaque épaisseur d'oxyde dans l'insert. (b) Profil de biseau d'oxyde obtenu après extraction de l'EOT sur trois rangées de 16 puces d'une plaquette de silicium.	112
3.52	(a) Extraction de la densité maximale des pièges d'interface en fonction l'épaisseur d'oxyde de structures MOS à grille ITO ou $AlCu$. (b) Corrélation entre la tension de bandes plates extraite (V_{fb}) et l'écart en tension (ΔV) engendré par la densité de pièges d'interface (Dit) extraite.	113
3.53	Extraction de la densité maximale des pièges d'interface (Dit^{max}) en fonction l'épaisseur d'oxyde de structures MOS à grille ITO ou IO.	114

3.54	Travail de sortie effectif de l'ITO standard et de l'AlCu déposés sur un biseau de SiO ₂ en fonction de l'EOT. Les valeurs de EWF sont calculées à partir des tensions de bandes plates extraites des mesures C(V) ; le niveau de Fermi dans le substrat est estimé à 5.02eV par rapport au niveau du vide.	115
3.55	Mécanismes de fuites de grille d'un empilement MOS [13].	116
3.56	Courants de fuite en fonction de la polarisation de grille (a) et en fonction du champ électrique dans l'oxyde (b) mesurés sur des dispositifs MOS à grille ITO standard pour différentes épaisseurs de SiO ₂ allant de 12nm à 6.75nm.	118
3.57	Courants de fuite en fonction du champ électrique dans l'oxyde mesurés sur des dispositifs MOS à grille ITO standard pour différentes épaisseurs de SiO ₂ (symboles). Courants de fuite théoriques en fonction du champ électrique calculés selon un modèle Fowler-Nordheim pour différentes hauteurs de barrière ITO/SiO ₂ (lignes).	118
3.58	Schémas de bandes d'énergie illustrant les mécanismes de photoémission dans le vide (XPS/UPS) et de la photoémission dans un matériau (IPE). (a) et (b) représentent la mesure du travail de sortie d'un métal : Pour l'UPS, l'énergie lumineuse incidente $h\nu$ est fixe ; on repère le seuil de photoémission dans le spectre obtenu pour extraire directement le travail de sortie (WF) du métal. Pour l'IPE, l'énergie lumineuse incidente $h\nu$ varie ; la hauteur de barrière ϕ_b entre le métal et l'oxyde est déterminée par l'énergie lumineuse minimale nécessaire pour mesurer un courant de photoémission. Il faut alors additionner l'affinité électronique de l'oxyde χ_{ox} et la hauteur de barrière extraite pour obtenir le travail de sortie du métal.	120
3.59	Illustration des différentes étapes indépendantes servant à modéliser le processus de photoémission interne. (a) Excitation optique. (b) Transport dans l'émetteur. (c) Franchissement de la barrière. (d) Transport dans le collecteur.	120
3.60	Illustration du modèle de Fowler pour le franchissement d'une barrière d'énergie $q\phi_b$ [175]. (a) Diagramme $E(\mathbf{k})$ juxtaposé à un diagramme $E(y)$ montrant la valeur minimale du vecteur d'onde \mathbf{k} que doit posséder un électron pour franchir la barrière. (b) Schéma illustrant, par un cône, l'ensemble des moments cinétiques de l'espace pour lesquels l'électron franchit la barrière.	122
3.61	Illustration de l'effet d'une charge positive présente dans le collecteur à une distance x_c de l'interface (à gauche) sur une barrière de potentiel ϕ_0 en présence d'un champ électrique \mathcal{E} et (à droite) sur les extractions de hauteur de barrière en fonction de la racine carrée du champ [175].	125
3.62	Illustration de l'effet de la présence de charges dans le collecteur (Q_f) (a) et de la présence d'un dipôle à l'interface métal/collecteur (b) sur la hauteur de barrière effective extraite ϕ_b^* à champ nul dans le collecteur (SiO ₂). Le travail de sortie effectif correspondant (EWF) ainsi que le travail de sortie volumique du métal (WF_M) sont également représentés.	125
3.63	Schéma simplifié représentant un montage expérimental de photoémission interne.	126
3.64	Spectres d'étalonnages en sortie de fibre optique d'une lampe Xénon utilisée en IPE, obtenus à une année d'intervalle.	127

3.65	Photocourant mesuré en fonction de l'énergie des photons incidents pour des polarisations de grille négatives (a) et positives (b) sur une structure MOS à grille ITO standard. Le substrat silicium est dopé p à $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Le dispositif est éclairé par le dessus par une fibre optique formant un angle d'environ 45° avec la surface.	128
3.66	Diagramme de bandes d'énergies d'une structure ITO/ SiO_2 /(p)c-Si à l'équilibre montrant les différentes barrières qu'il est possible d'extraire par IPE. L'échelle d'énergie verticale est respectée.	128
3.67	Rendements quantiques (a) à la puissance 1/2 (photoémission depuis la grille ITO) et (b) à la puissance 1/3 (injection depuis le substrat silicium) en fonction de l'énergie des photons incidents pour différentes valeurs de champ électrique dans l'oxyde (symboles). Les barrières d'énergie correspondantes sont repérables par extrapolation de la partie linéaire de ces courbes avec l'axe des abscisses (lignes).	129
3.68	Hauteurs de barrière ITO/ SiO_2 (carrés) et Si/SiO_2 (ronds) extraites en fonction de la racine carrée du champ électrique dans l'oxyde. L'extrapolation de la barrière à champ nul est indiquée. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde sur l'axe de gauche et par rapport au niveau du vide sur l'axe de droite.	130
4.1	Spectres de diffraction des ITOs <i>standard</i> , <i>optimisé</i> et <i>dégradé</i> . Les indices (h,k,l) [13] des plans de diffraction caractéristiques sont donnés en face de chaque pic. (Diffraction de poudre en incidence rasante ($\omega = 1^\circ$), balayage angulaire : $25^\circ < 2\theta < 50^\circ$, source de rayons X : K_α Cu).	138
4.2	Extraction du gap optique E_G des ITOs <i>standard</i> , <i>optimisé</i> et <i>dégradé</i> (a). Transparence optique de ces couches respectives en fonction de la longueur d'onde (b). La transparence optique est simulée avec le simulateur OPAL à partir des indices n et k obtenus par des mesures d'ellipsométrie. (voir 3.1.4.2)	139
4.3	Spectres UPS réalisés sur deux échantillons de 10nm d'ITO (standard et optimisé) déposés sur SiO_2	139
4.4	Résultats de mesures KFM réalisées en atmosphère N_2 sur des échantillons d'ITO (trois premiers points), Al et Ru préalablement chauffés à 80°C	140
4.5	(a) Extraction de la densité maximale des pièges d'interface en fonction l'EOT de capacités MOS à grille ITO <i>standard</i> , ITO <i>optimisé</i> et ITO <i>dégradé</i> . (b) Travail de sortie effectif de la grille de ces mêmes structures en fonction de l'EOT. Les valeurs de EWF sont calculées à partir des tensions de bandes plates extraites des mesures C(V) correspondantes ; le niveau de Fermi dans le substrat est estimé à 5.02eV par rapport au niveau du vide.	141
4.6	Comparaison des courants de fuites mesurés en fonction du champ électrique dans l'oxyde pour deux dispositifs MOS à grille ITO <i>standard</i> et ITO <i>optimisé</i> et pour différentes épaisseurs de SiO_2 (symboles). Courants de fuite théoriques en fonction du champ électrique calculés selon un modèle Fowler-Nordheim pour différentes hauteurs de barrière ITO/ SiO_2 (lignes). La masse effective des électrons est de $0.5m_0$	141

4.7	(a) Rendements quantiques IPE à la puissance 1/2 obtenus pour des tensions de grille négatives en fonction de l'énergie des photons incidents et pour différentes valeurs de champ électrique dans l'oxyde (symboles). Les barrières d'énergie correspondantes sont repérables par extrapolation de la partie linéaire de ces courbes avec l'axe des abscisses (lignes). (b) Hauteurs de barrière ITO/SiO ₂ extraites en fonction de la racine carrée du champ électrique dans l'oxyde. L'extrapolation de la barrière à champ nul est indiquée. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde sur l'axe de gauche et par rapport au niveau du vide sur l'axe de droite.	142
4.8	(a) Rendements quantiques IPE à la puissance 1/3 obtenus pour des tensions de grille positives en fonction de l'énergie des photons incidents et pour différentes valeurs de champ électrique dans l'oxyde (symboles). Les barrières d'énergie correspondantes sont repérables par extrapolation de la partie linéaire de ces courbes avec l'axe des abscisses (lignes). (b) Hauteurs de barrière Si/SiO ₂ extraites en fonction de la racine carrée du champ électrique dans l'oxyde. L'extrapolation de la barrière à champ nul est indiquée. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde sur l'axe de gauche et par rapport au niveau du vide sur l'axe de droite.	143
4.9	(a) Caractéristiques I(V) mesurées pour deux empilements de diodes ITO/(p)c-Si (ITO <i>standard</i> et ITO <i>optimisé</i>). Le dopage du substrat est de $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. (b) Résultats d'extraction de la tension interne de ces mêmes diodes à partir de mesures capacitives.	143
4.10	Calculs de la position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction en fonction de la concentration de porteurs dans les couches d'ITO (effet Burstein-Moss) pour trois valeurs de masse effective des électrons de la bande de conduction. Les concentrations de porteurs mesurées par effet Hall des échantillons d'ITO standard, optimisé et dégradés sont reportées dans les cas (a) et (b) par des étoiles. Des écarts d'énergie de 0.3eV (a) et 0.5eV (b) sont obtenus entre les échantillons <i>standard</i> et <i>optimisé</i> pour des masses effectives respectives de $1 \times m_0$ et $0.6 \times m_0$	145
4.11	Différents empilements de grille réalisés avec et sans couches d'a-Si:H entre l'ITO et le biseau de SiO ₂	146
4.12	Caractéristiques C(V) mesurées sur des structures ITO/(p/i)a-Si:H/SiO ₂ /c-Si pour différentes épaisseurs de biseau de SiO ₂ à 1kHz (a) et 100kHz (b). L'empilement de silicium amorphe hydrogéné (p/i) mesure 7 + 10nm d'épaisseur. Le substrat silicium est dopé p à $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$	147
4.13	Simulations TCAD de la capacité de l'empilement ITO/(p/i)a-Si:H/SiO ₂ /c-Si en fonction de la fréquence pour une tension de grille de -3.5V. Deux cas sont représentés en fonction de la valeur du travail de sortie de l'ITO : 4.2eV (carrés) et 5.2eV (ronds). L'empilement de silicium amorphe hydrogéné (p/i) mesure 7 + 10nm d'épaisseur. Le substrat silicium est dopé p à $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. L'épaisseur de SiO ₂ simulée est de 10nm, ce qui correspond aux EOTs les plus épaisses des courbes de la figure 4.12.	148
4.14	Extraction de l'EOT en fonction de la position Y sur la plaquette de silicium pour différents empilements de grille ITO/a-Si:H.	149

4.15	Corrélation entre l'EOT des couches a-Si:H extraites et l'épaisseur nominales de ces dernières. La pente donne une estimation de la constante diélectrique de ces couches.	149
4.16	Travaux de sortie effectifs de grille obtenus à partir des mesures C(V), en fonction de l'EOT de deux structures différentes : ITO/ SiO_2 /c-Si (symboles pleins) et ITO/(p/i)a-Si:H/ SiO_2 /c-Si (symboles vides). L'épaisseur de couche (p)a-Si:H est de 7nm. L'épaisseur de couche (i)a-Si:H est de 10nm.	150
4.17	Simulations TCAD de la capacité l'empilement ITO/(p/i)a-Si:H/ SiO_2 /c-Si à en fonction de la polarisation de grille pour deux valeurs de travail de sortie de l'ITO : 5.2eV (carrés) et 4.2eV (ronds). L'empilement de silicium amorphe hydrogéné (p/i) mesure 7 + 10nm d'épaisseur. Le substrat silicium est dopé p à $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$	151
4.18	EWf extraits des simulations C(V) de l'empilement ITO/a-Si:H/ SiO_2 /c-Si en fonction du travail de sortie théorique de l'ITO. (a) Dans le cas de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque uniquement. (b) Dans le cas d'un empilement de silicium amorphe hydrogéné dopé p sur une couche intrinsèque. Dans le cas (b) N_{GD} varie de 10^{19}cm^{-3} à 10^{20}cm^{-3} ; ce paramètre représente la concentration de défauts profonds dans la bande interdite (égal à la concentration de dopants présents dans la couche p).	151
4.19	Simulation de l'effet de la modification de la valeur du travail de sortie de l'ITO au contact avec la couche (p)a-Si:H : diagrammes de bandes de la structure (a) et densités volumiques de charges (b) en fonction de la profondeur. Il s'agit de la charge nette.	152
4.20	Travaux de sortie effectifs de différents empilements de grille obtenus à partir des mesures C(V) sur biseau de SiO_2 , en fonction de l'EOT. ITO INES seul (carrés), ITO INES déposé sur (i)a-Si:H (ronds), (p)a-Si:H (triangles, pointe vers le haut) et (p/i)a-Si:H (triangles, pointe vers le bas).	153
4.21	Mesures C(V) à 1kHz réalisées en utilisant la technique de goutte de mercure sur les empilements témoins SiO_2 /(n)c-Si et (p/i)a-Si:H/ SiO_2 /(n)c-Si.	154
4.22	(à gauche) Simulation du travail de sortie effectif de grille en fonction de l'EOT pour différents empilements de grille. ITO seul (carrés), ITO déposé sur (i)a-Si:H (ronds), (p)a-Si:H (triangles, pointe vers le haut) et (p/i)a-Si:H (triangles, pointe vers le bas). Le travail de sortie de l'ITO est fixé à 5.05eV dans chaque cas. Les épaisseurs indiquées sont les épaisseurs nominales; la permittivité diélectrique relative des couches a-Si:H est alors exceptionnellement fixée à 8.5 en accord avec les résultats expérimentaux de la figure 4.15. (à droite) Schéma représentant un type d'empilement simulé dont l'épaisseur de SiO_2 varie. On considère une charge positive à l'interface Si/ SiO_2 de $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ et une charge positive à l'interface a-Si:H/ SiO_2 de $5.7 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ constante pour tous les empilements comprenant une couche d'a-Si:H.	155
4.23	Schéma de bandes d'énergie d'un empilement ITO/a-Si:H/ SiO_2 représentant trois différents lieux de photoémission possibles au-dessus de la barrière SiO_2	157
4.24	Diagrammes de bandes à $V_g = V_{fb}$ (a) et à $V_g = -4V$ (b) d'une structure ITO/(i)a-Si:H/ SiO_2 /(p)c-Si. Les valeurs indiquées correspondent aux hauteurs de barrières <i>a priori</i> repérables en photoémission.	158

4.25	Diagrammes de bandes à $V_g = V_{fb}$ d'une structure ITO/(i)a-Si:H/ SiO_2 /(p)c-Si comprenant une densité de charges positive à l'interface (i)a-Si:H/ SiO_2 de $5.7 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. La valeur indiquée correspond à la hauteur de barrière vue par les électrons de l'ITO.	159
4.26	(a) Rendements quantiques à la puissance 1/3 en fonction de l'énergie des photons incidents, mesurés par IPE sur différents empilements ITO/a-Si:H/ SiO_2 /c-Si (photoémission depuis le substrat). (b) Hauteurs de barrières en fonction de la racine carrée du champ électrique. L'extrapolation de la barrière à champ nul est indiquée. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde.	159
4.27	(a) Rendements quantiques à la puissance 1/2 en fonction de l'énergie des photons incidents, mesurés par IPE sur différents empilements ITO/a-Si:H/ SiO_2 /c-Si. (b) Rendements quantiques à la puissance 1/2 extraits à une énergie donnée $h\nu = 4.5 \text{eV}$ en fonction de l'EOT des couches a-Si:H de ces mêmes empilements.	160
4.28	(a) Rendements quantiques à la puissance 1/2 en fonction de l'énergie des photons incidents, mesurés par IPE sur différents empilements ITO/a-Si:H/ SiO_2 /c-Si (photoémission depuis la grille). L'insert est un zoom sur les faibles valeurs de rendements quantiques permettant d'identifier une barrière $\phi_1 < \phi_2$ pour les empilements avec a-Si:H. (b) Hauteurs de barrières ϕ_1 et ϕ_2 des différents empilements en fonction de la racine carrée du champ électrique. L'extrapolation de la barrière à champ nul est indiquée. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde sur l'axe de gauche et par rapport au niveau du vide sur l'axe de droite.	161
5.1	Modèle 2-diodes équivalent d'une cellule photovoltaïque à hétérojonctions.	169
5.2	(a) Densité de courant à l'obscurité d'une cellule HET de type n en fonction de la polarisation en face avant. Les différentes régions caractéristiques indiquées font référence au modèle 2-diodes équivalent. (b) Densités de courant à l'obscurité et en illumination et densité de puissance correspondante en fonction de la polarisation. Les extractions des paramètres caractéristiques de la cellule solaire sont indiqués.	170
5.3	Effets de l'augmentation de la résistance série R_s (a et b) et de la résistance parallèle R_p (c et d) sur les caractéristiques courant-tension des cellules photovoltaïques à l'obscurité (a et c) et en illumination (b et d).	172
5.4	Photographie d'une cellule HET de type industrielle classique. Les lignes de métallisation sont constituées de bus et de doigts.	173
5.5	(à gauche) Représentation 2D d'une cellule HET de type n classique dans laquelle les bus de métallisation sont omis. La texturation de surface n'est pas prise en compte. (au milieu) Zoom sur une cellule élémentaire déduite de la périodicité de la structure de gauche. La photogénération, le transport latéral des charges et l'ombrage par un doigt métallique sont également représentés. (à droite) Distribution des lignes de courant issues de simulations de la cellule élémentaire du milieu [190]. Le code de représentation graphique des lignes de courant donne une idée sur la direction et sur la répartition du courant. On a une proportion de $1/N$ du courant qui circule dans chaque bande de couleur, avec N le nombre de bandes.	174
5.6	Diagramme de bande à l'équilibre d'une hétérojonction (p)a-Si:H/(n)c-Si.	176

5.7	(a) Diagrammes de bandes représentant les mécanismes de transport possibles à l'interface a-Si:H/c-Si pour les trous photogénérés dans la cellule : (à gauche) mécanisme thermoïonique (à droite) mécanisme tunnel. (b) Caractéristiques I(V) de cellules HET simulées en condition d'éclairement pour deux hauteurs de barrières des trous à l'interface a-Si:H/c-Si : $\Delta E_V = 0.5\text{eV}$ (symboles carrés) et $\Delta E_V = 0.6\text{eV}$ (symboles ronds); deux cas sont représentés : mécanismes tunnel et thermoïonique (symboles pleins) et thermoïonique uniquement (symboles vides).	177
5.8	Diagrammes de bandes représentant les mécanismes de transport possibles à l'interface ITO/a-Si:H pour les trous photogénérés dans la cellule : (a) passage de la barrière ϕ_h par effet thermoïonique (b) transport tunnel bande à bande des électrons de l'ITO dans la couche a-Si:H et recombinaison avec les trous. Le cas représenté correspond à un travail de sortie de l'ITO égal à celui du silicium amorphe en contact.	178
5.9	Structure des cellules HET fabriquées dans le but d'optimiser le Facteur de Forme (FF) et la densité de courant de court-circuit (J_{sc}). La texturation de surface n'est pas représentée mais est bien présente sur les cellules fabriquées. Les différentes combinaisons d'épaisseurs de couches d'a-Si:H dopées et intrinsèques sont indiquées en rouge et séparées par des tirets. La texturation de surface n'est pas représentée sur le schéma.	179
5.10	Paramètres I(V) des cellules mesurées en condition d'éclairement AM1.5G [139] en fonction de l'épaisseur de couche p et pour des épaisseurs de couche i de 6.3nm et 7.5nm. Le simulateur solaire utilisé est de type AEscUSOFT. Pour chaque épaisseur, trois cellules ont été réalisées : les points et les barres d'erreur associées correspondent respectivement aux valeurs moyennes et aux écart-types des données.	180
5.11	Résistances séries (R_s) des cellules sous illumination en fonction (a) du FF de la cellule et (b) de l'épaisseur de couche p . Par souci de clarté, seules les valeurs moyennes sont données. Les symboles pleins (vides) correspondent au cas d'épaisseur de couche i de 7.5nm (6.3nm).	181
5.12	Simulation des caractéristiques I(V) à l'obscurité (a) et en condition d'éclairement AM1.5G [139] (b) en fonction du dopage N_{DOP} de la couche (p)a-Si:H des cellules HET (lignes). La densité de défauts profonds dans la couche (p)a-Si:H est fixée à $N_{GD} = 3 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$. Il s'agit de simulations en 2D; la condition limite pour le potentiel au contact ITO/a-Si:H est de type <i>ohmique</i> (voir 2.2.3.4). Les trois régimes de courbes identifiés par (1), (2) et (3) sont commentés dans le texte. Une mesure de cellule HET de surface $\sim 100\text{cm}^2$ est donnée dans chaque cas (a) et (b) pour comparaison (symboles).	182
5.13	Taux de recombinaison de l'empilement d'émetteur a-Si:H extrait des simulations des cellules HET en fonction de l'énergie d'activation de la couche (p)a-Si:H.	182
5.14	Paramètres I(V) issus des simulations de cellules HET en condition d'éclairement en fonction de l'énergie d'activation de la couche (p)a-Si:H. Trois cas d'épaisseur (p)a-Si:H sont représentés : 3nm (carrés), 6nm (ronds) et 9nm (triangles). Il s'agit de simulations en 1D; la condition limite pour le potentiel au contact ITO/a-Si:H est de type <i>bandes plates</i> (voir 2.2.3.4). . .	183

5.15	Paramètres $I(V)$ de cellules HET simulées en fonction de l'épaisseur de couche p et pour une épaisseur de couche i de 6.3nm. Le travail de sortie effectif (EWF) de l'ITO varie de 5.1 à 5.3eV. Il s'agit de simulations en 1D; la condition limite pour le potentiel au contact ITO/a-Si:H est de type <i>Schottky</i> (voir 2.2.3.4).	185
5.16	Diagrammes de bandes simulés à $V=0$ et à l'obscurité en fonction de la profondeur (a) pour EWF= 5.2eV et EWF= 5.1eV et (b) pour différentes épaisseurs de couches p lorsque EWF= 5.1eV. (c) Schéma simplifié représentant le phénomène de désertion de trous se produisant à l'interface ITO/(p)a-Si:H pour une couche épaisse et une couche fine. L'énergie d'activation d'une couche dopée épaisse à l'équilibre est d'environ 0.3eV, ce qui implique que le niveau de Fermi se situe à ~ 5.2 eV du niveau du vide dans cette même couche.	186
5.17	(a) Détail des résistances respectives des différentes couches présentes dans la cellule complète en fonction de l'épaisseur de couche p et pour EWF= 5.1eV. Ces résistances sont extraites des simulations en condition d'illumination et au point de puissance maximale $V = V_m = 0.6$ V en intégrant la formule $\rho = 1/q(n\mu_n + p\mu_p)$ sur l'épaisseur de chaque couche. (b) Extraction de la résistance série totale de la cellule simulée (R_s) en fonction de l'épaisseur de couche p pour deux valeurs de EWF.	186
5.18	Extraction de la résistance série totale de la cellule simulée (R_s) en fonction de l'épaisseur de couche p pour différentes conditions limites sur le courant au contact ITO/a-Si:H : recombinaison infinie (par défaut) et recombinaison finie (nouveau cas). Le travail de sortie de l'ITO est fixé à 5.1eV.	188
5.19	Coupe transversale schématique d'une cellule HET illustrant le mécanisme de photogénération de porteurs dans le substrat cristallin puis le transport de ces derniers jusqu'aux contacts métalliques. La texturation de surface n'est pas indiquée.	189
5.20	Données issues de mesures par effet Hall de couches d'ITO, IWOH, IWOH recuit, IOH et IOH recuit. (à gauche) Concentration d'électrons dans la couche. (au milieu) mobilité électronique. (à droite) résistivité. Le recuit est effectué dans un four étuve à 200°C pendant 20min.	189
5.21	Simulation de la densité de courant de court-circuit d'une cellule HET en fonction de l'épaisseur de couche pour trois TCOs différents : ITO (traits pleins), IWOH (tirets) et IOH (pointillés). Le courant calculé correspond à la quantité de charges photogénérée dans le substrat de silicium; les pertes électriques ne sont pas prises en compte. L'ombrage occasionné par la métallisation, qui représente environ 6% de pertes, n'est également pas considéré. Les paramètres d'entrée principaux des simulations sont les indices n et k des couches respectives mesurées par ellipsométrie. On considère une texturation aléatoire de la surface du substrat silicium et un angle d'incidence normal à la surface [140].	190
5.22	Paramètres $I(V)$ des cellules HET mesurées en condition d'éclairement AM1.5G [139] comprenant différentes couches de TCO en face avant : ITO INES, IWOH, IWOH avec Traitement Thermique (TT), IOH et IOH avec Traitement Thermique. Ce traitement thermique est une étape de recuit dans un four étuve à 200°C pendant 5min. Le simulateur solaire utilisé est de type AEscUSOFT.	191

5.23	Structures 1D de cellules HET simulées : sans (a) et avec (b) couche (p)a-Si:H. Les chutes de potentiel totales ΔV_{tot} et dans le substrat cristallin $\Delta V_{(n)c-Si}$ sont indiquées. Les paramètres des couches en face-arrière sont tels que la chute de potentiel en face arrière ΔV est négligeable.	193
5.24	Paramètres I(V) des structures 1D de la figure 5.23 simulées en fonction du travail de sortie de l'ITO en face avant : sans (symboles vides) et avec (symboles pleins) couche (p)a-Si:H. La ligne en pointillée repère le travail de sortie estimé de la couche (p)a-Si:H. Dans cet exemple, la couche p simulée est relativement épaisse (9nm) par rapport au cas réel d'une cellule (3 – 5nm).	194
5.25	Evolution de la chute de potentiel totale ΔV_{TOT} (cercles pleins) et du Voc (étoiles) de cellules HET simulées en fonction du travail de sortie WF du TCO (métal) dans le cas d'un émetteur de (a) (i)a-Si:H (6.3nm) et (b) (p/i)a-Si:H (9 + 6.3nm). ΔV_{TOT} est définie comme la différence entre le potentiel en surface de l'émetteur d'a-Si :H et celui dans le volume du substrat cristallin. Les histogrammes représentent les chutes de potentiel dans la couche p, la couche i et à la surface du substrat cristallin. La somme de ces contributions est donc égale à ΔV_{TOT}	195
5.26	Travaux de sortie effectifs de différents TCOs extraits de mesures C(V) sur des structures de test de type diode TCO/c-Si (axe de gauche). Concentrations d'électrons des couches IO, IWO1 et IWO2 mesurées par effet Hall (axe de droite).	196
5.27	Travaux de sortie effectifs de différents TCOs déposés sur un biseau de SiO ₂ : extraits par mesures C(V) en fonction de l'EOT (a) et par mesures IPE en fonction de la racine carrée du champ électrique dans l'oxyde (b). Les valeurs retenues sont les extrapolations à EOT à champ électrique nul. Ce recuit est effectué sous-vide, à 200°C directement après le dépôt, qui est à température ambiante pour l'IO et l'IWO. Le matériau IO testé ici est issu de la même recette que celui de la figure précédente. Le matériau IWO testé ici est issu d'une recette peu différente de celle de l'IWO ₃ de la figure précédente.	197
5.28	Durées de vie mesurées par technique QSSPC sur deux cellules HET non métallisées en fonction de la durée d'un recuit dans un four étuve à 200°C. Une cellule comporte une couche d'ITO en face avant et l'autre une couche d'IOH.	198
5.29	Tensions de circuit ouvert de cellules HET comportant différents TCOs en face avant mesurées par techniques QSSPC avant et après dépôt TCO et par SunsVoc [216, 217] après sérigraphie. TT signifie Traitement Thermique. A noter que la sérigraphie comporte aussi une étape de traitement thermique.	199
A.1	Représentation des queues de bandes et des gaussiennes dans la bande interdite du silicium amorphe hydrogéné et définition des paramètres caractéristiques. Les lettres T et G font respectivement référence aux queues de bandes et aux gaussiennes. Ces dernières sont des représentations équivalentes en états monovalents (transitions à 1 électron) d'une gaussienne de liaisons pendantes, qui sont des états amphotères, alors NGD et NGA doivent être égaux.	207

Liste des tableaux

2.1	Conditions expérimentales	50
2.2	Paramètres de dépôt PECVD et PVD respectivement des couches a-Si:H et des couches ITO 1 et ITO 2	50
3.1	Concentrations atomiques en éléments Oxygène, Indium et Etain et position énergétique du haut de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi obtenues par analyse XPS de la surface d'un échantillon de 10nm d'ITO standard déposé sur SiO_2	77
3.2	Travail de sortie et position énergétique du haut de la bande de valence de l'ITO standard extraits par UPS (valeurs référencées par rapport au niveau du vide).	78
3.3	Travaux de sortie de l'aluminium, de la pointe KFM, du ruthénium, et de l'ITO standard extraits par KFM. Les valeurs absolues indiquées pour chaque matériau sont calculées en considérant un travail de sortie de 4.06eV pour l'aluminium.	81
3.4	Résultats d'analyse de mesures capacitives de diodes ITO/c-Si.	87
3.5	Hauteur de barrière et travail de sortie de l'ITO standard extraits en appliquant la méthode utilisant le courant direct de diodes ITO/(p)c-Si. . .	94
3.6	Constante de Richardson effective, hauteur de barrière et travail de sortie de l'ITO standard extraits en appliquant la méthode utilisant le courant inverse de diodes ITO/(p)c-Si.	97
3.7	Dopage du substrat silicium et travaux de sortie effectifs de l'ITO standard et de l'AlCu extraits par technique C(V) sur biseau de SiO_2	115
3.8	Dépendance théorique attendue pour la quantité de photoélectrons traversant la barrière ϕ_b (N_{ph}) pour différents modèles de densité d'états initiale dans l'émetteur (N_0).	123
3.9	Paramètres issus des extractions IPE : hauteurs de barrières à champ nul et constantes diélectriques effectives d'interface.	130
3.10	Tableau récapitulatif indiquant les avantages et les inconvénients des différentes techniques d'extraction du travail de sortie effectif de l'ITO. La dernière colonne donne la valeur extraite pour un même dépôt d'ITO standard. Les techniques sont classées par ordre décroissant d'intérêt. . .	132
4.1	Noms donnés aux ITOs Leti et leurs conditions de dépôt différenciantes.	137
4.2	Résultats de mesure par effet Hall et Van der Pauw ainsi que d'extraction de gap optique pour les trois ITOs <i>standard</i> , <i>optimisé</i> et <i>dégradé</i>	138
4.3	Travaux de sortie déterminés par UPS de la surface de deux échantillons de 10nm d'ITO (standard et optimisé) déposés sur SiO_2	140

4.4	Concentrations atomiques en éléments Oxygène, Indium et Etain de la surface de deux échantillons de 10nm d'ITO (standard et optimisé) déposés sur SiO_2	140
4.5	Résumé des travaux de sortie effectifs déterminés par différentes techniques. Dans chaque cas, la variation par rapport à l'ITO standard est donnée par la valeur entre parenthèses.	144
4.6	Résumé des valeurs de travaux de sortie effectifs extraits par technique C(V) utilisant un biseau de SiO_2 pour différents empilements de grille : ITO INES seul, ITO INES déposé sur (i)a-Si:H, (p)a-Si:H et (p/i)a-Si:H. . .	153
4.7	Calcul de la quantité de charges positives à l'interface a-Si:H/ SiO_2 nécessaire pour induire le décalage de tension de bandes plates ΔV indiqué dans chaque cas d'épaisseur $EOT_{a-Si:H}$ de silicium amorphe hydrogéné présente dans un empilement ITO/a-Si:H/ SiO_2 /c-Si.	156
4.8	Hauteurs de barrières substrat/ SiO_2 et grille/ SiO_2 extraites des mesures IPE pour différents empilements ITO/a-Si:H/ SiO_2 /c-Si. Chaque hauteur de barrière est donnée par rapport à la bande de conduction de l'oxyde. Les extractions pour la grille sont réalisées en considérant un rendement quantique à la puissance 1/2, ce qui correspond à une injection depuis un métal. Une puissance 1/3, plus adaptée à l'extraction du haut de la bande de valence d'un semiconducteur, donne plus d'importance aux faibles rendements quantiques, ce qui a pour effet de diminuer la barrière extraite ϕ_2 de 4.2eV à 3.9eV.	161
4.9	Évaluation de la cohérence de chacune des trois hypothèses concernant l'origine des processus IPE en les confrontant aux faits expérimentaux tirés des figures 4.27 et 4.28. Les symboles \oplus , \ominus et \odot indiquent respectivement une bonne cohérence, une incohérence et un avis neutre.	162
5.1	Récapitulatif des influences des paramètres du modèle 2-diodes sur les facteurs de mérite d'une cellule photovoltaïque. Le nombre de croix donne la sensibilité du paramètre en question : 0 croix : peu ou pas d'influence ; 1,2 et 3 croix : influences modérée, forte et très forte. On considère une gamme de variations réaliste pour les valeurs des paramètres, correspondant aux points de fonctionnement des meilleures cellules HET.	172
A.1	Valeurs des paramètres électriques généraux des couches de silicium amorphe hydrogéné, du silicium cristallin et de la silice. * Les paramètres des couches intrinsèques, micro-dopées et dopées p sont calibrés par rapport aux mesures de conductivité en fonction de la température des couches correspondantes (voir 2.3.1.3). ** La couche n est un matériau effectif. Les paramètres de celle-ci sont ajustés afin d'aligner son niveau de Fermi avec celui du silicium cristallin n (voir 5.2.4).	208
A.2	Valeurs des paramètres de défauts des couches de silicium amorphe hydrogéné. * Les paramètres des couches intrinsèques, micro-dopées et dopées p sont calibrés par rapport aux mesures de conductivité en fonction de la température des couches correspondantes (voir 2.3.1.3). ** La couche n est un matériau effectif. Les paramètres de celle-ci sont ajustés afin d'aligner son niveau de Fermi avec celui du silicium cristallin n (voir 5.2.4). . .	209

Bibliographie

- [1] International Energy Agency (IEA) : KEY WORLD ENERGY STATISTICS 2013. URL [http://ar.newsmth.net/att/633efe465236a/Key_World_Energy_Statistics\(2007\).pdf](http://ar.newsmth.net/att/633efe465236a/Key_World_Energy_Statistics(2007).pdf). (Cité pages 1, 2 et 215.)
- [2] UNITED NATIONS : World population prospects : The 2012 revision. key findings and advance tables. 2013. URL <http://esa.un.org/wpp/Documentation/publications.htm>. (Cité page 1.)
- [3] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY et ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT : *World energy outlook 2011*. IEA, International Energy Agency : OECD, Paris, 2011. ISBN 9789264124134 9264124136. (Cité page 1.)
- [4] Estelle IACONA, Jean TAINE et Bernard TAMAIN : *Les enjeux de l'énergie - 2e éd. - Après Fukushima*. Dunod, janvier 2012. ISBN 9782100574933. (Cité page 1.)
- [5] Rémy MOSSERI et Catherine JEANDEL : *L'énergie à découvert*. CNRS, mars 2013. ISBN 9782271076786. (Cité pages 1 et 2.)
- [6] Communication de la commission - efficacité énergétique : atteindre l'objectif des 20 % - COM/2008/0772 final, novembre 2008. URL <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52008DC0772:FR:NOT>. (Cité page 2.)
- [7] Philippe BLANC, Bella ESPINAR et Lucien WALD : La ressource solaire : importance et moyens de caractérisation. In Sous la direction de Rémy Mosseri et Catherine JEANDEL, éditeur : *L'énergie à découvert*, A découvert, pages pages 192–163. CNRS Editions, 2013. ISBN 978-2-271-07678-6. URL <http://hal-ensmp.archives-ouvertes.fr/hal-00802950>. (Cité page 2.)
- [8] JRC's institute for energy and transport - PVGIS - european commission. URL <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/cmmaps/eur.htm>. (Cité page 2.)
- [9] COMMISSION DE RÉGULATION DE L'ÉNERGIE (CRE) : Définition des smart grids. URL <http://www.smartgrids-cre.fr/index.php?p=definition-smart-grids>. (Cité page 2.)
- [10] EPIA : Solar photovoltaics competing in the energy sector - on the road to competitiveness, septembre 2011. URL http://www.epia.org/fileadmin/user_upload/Publications/Competing_Full_Report.pdf. (Cité page 3.)
- [11] Avenir de la filière photovoltaïque - réponse du ministère chargé de l'industrie, de l'énergie et de l'économie numérique. *JO Sénat*, page 1261, mai 2011. URL <http://www.senat.fr/questions/base/2011/qSEQ110116728.html>. (Cité page 3.)
- [12] RTE : Panorama des énergies renouvelables 2013, janvier 2014. URL <http://www.rte-france.com/fr/mediatheque/documents>. (Cité page 3.)

- [13] Simon M. SZE et Kwok K. NG : *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, novembre 2006. ISBN 9780470068304. (Cité pages 4, 13, 14, 15, 21, 22, 34, 35, 63, 65, 67, 68, 70, 82, 83, 85, 87, 89, 90, 91, 92, 94, 96, 99, 116, 117, 124, 138, 144, 169, 175, 216, 218, 220, 223 et 224.)
- [14] Martin A. GREEN : *Silicon Solar Cells : Advanced Principles & Practice*. Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, 1995. ISBN 9780733409943. (Cité pages 4, 5, 6 et 171.)
- [15] NATIONAL CENTER FOR PHOTOVOLTAICS (NREL) : Best research-cell efficiencies. 2014. URL <http://www.nrel.gov/ncpv/>. (Cité pages 5 et 215.)
- [16] Arnulf JÄGER-WALDAU : PV status report 2013. Rapport technique, European Commission - DG Joint Research Centre - Institute for Energy and Transport, Renewable Energy Unit, septembre 2013. URL http://iet.jrc.ec.europa.eu/remea/sites/remea/files/pv_status_report_2013.pdf. (Cité page 5.)
- [17] Wilfried GJHM van SARK, Lars KORTE et Francesco ROCA : *Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells*. Springer, 2011. (Cité pages 6 et 171.)
- [18] Stefaan De WOLF, Antoine DESCOEUDRES, Zachary C. HOLMAN et Christophe BAL-LIF : High-efficiency silicon heterojunction solar cells : A review. *green*, o(o):-, janvier 2012. ISSN 1869-876X, 1869-8778. URL <http://www.degruyter.com/view/j/green.ahead-of-print/Green-2011-0039/Green-2011-0039.xml>. (Cité page 6.)
- [19] M.J. KERR, P. CAMPBELL et A. CUEVAS : Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells. In *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002*, pages 438–441, mai 2002. (Cité page 6.)
- [20] R.M. SWANSON : Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells. In *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005*, pages 889–894, janvier 2005. (Cité page 6.)
- [21] William SHOCKLEY et Hans J. QUEISSER : Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, juin 2004. ISSN 0021-8979, 1089-7550. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/32/3/10.1063/1.1736034>. (Cité page 6.)
- [22] Mikio TAGUCHI, Ayumu YANO, Satoshi TOHODA, Kenta MATSUYAMA, Yuya NAKAMURA, Takeshi NISHIWAKI, Kazunori FUJITA et Eiji MARUYAMA : 24.7% record efficiency HIT solar cell on thin silicon wafer. *IEEE Journal of Photovoltaics*, pages 1–4, 2013. ISSN 2156-3381, 2156-3403. URL <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6620960>. (Cité pages 6, 177 et 188.)
- [23] Martin A. GREEN, Keith EMERY, Yoshihiro HISHIKAWA, Wilhelm WARTA et Ewan D. DUNLOP : Solar cell efficiency tables (version 41). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 21(1):1–11, 2013. ISSN 1099-159X. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.2352/abstract>. (Cité page 6.)
- [24] Jianhua ZHAO, Aihua WANG et Martin A. GREEN : 24.5% efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 7(6):471–474, novembre 1999.

ISSN 1099-159X. URL [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(199911/12\)7:6<471::AID-PIP298>3.0.CO;2-7/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1099-159X(199911/12)7:6<471::AID-PIP298>3.0.CO;2-7/abstract). (Cité page 6.)

- [25] D. MUÑOZ, A.S. OZANNE, S. HARRISON, A. DANIEL, F. SOUCHE, C. DENIS, A. FAVIER, T. DESRUÉS, S.M. de NICOLA, N. NGUYEN, P.E. HICKEL, P. MUR, T. SALVETAT, H. MORICEAU, Y. LE-TIEC, M.S. KANG, K.M. KIM, R. JANIN, C. PESENTI, D. BLIN, T. NOLAN, I. KASHKOUSH et P.J. RIBEYRON : Towards high efficiency on full wafer a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells : 19.6% on 148cm². In *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 000039 –000043, juin 2010. (Cité pages 7, 51 et 179.)
- [26] S. HARRISON, A. DANIEL, G. D'ALONZO, C. ARNAL, P.E. HICKEL, D. MUNOZ et P.J. RIBEYRON : Towards industrialization of a-Si :H/c-Si heterojunction cells : From 20.5% record cells to 19.8% efficiency on industry compatible 148.5cm² cz wafers. In *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 001444–001447, juin 2011.
- [27] D. MUNOZ, T. DESRUÉS, A.-S. OZANNE, De Vecchi S., S. Martin de NICOLAS, F. JAY, F. SOUCHE, N. NGUYEN, C. DENIS, C. ARNAL, G. D'ALONZO, J. COIGNUS, W. FAVRE, T. BLEVIN, A. VALLA, F. OZANNE, T. SALVETAT et P.J. RIBEYRON : Key aspects on development of high efficiency heterojunction and IBC-Heterojunction solar cells : Towards 22% efficiency on industrial size. pages 576 – 579, 2012.
- [28] D. MUNOZ, F. OZANNE, T. SALVETAT, N. ENJALBERT, G. FORTIN, E. PIHAN, F. JAY, A. JOUINI et P.J. RIBEYRON : Strategies of cost reduction and high performance on a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells : 21% efficiency on monolike substrate. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013 IEEE 39th*, pages 3071–3073, juin 2013.
- [29] F. JAY, D. MUNOZ, T. DESRUÉS, E. PIHAN, V. Amaral de OLIVEIRA, N. ENJALBERT et A. JOUINI : Advanced process for n-type mono-like silicon a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells with 21.5% efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells (In Press)*. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024814001068>. (Cité page 7.)
- [30] R. A. STREET : *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge University Press, septembre 2005. ISBN 9780521019347. (Cité pages 11, 13, 14, 16, 23, 30, 41 et 42.)
- [31] M. STUTZMANN, W. B. JACKSON et C. C. TSAI : Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon : A systematic study. *Physical Review B*, 32 (1):23–47, juillet 1985. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.32.23>. (Cité pages 11 et 30.)
- [32] R. C. CHITTICK, J. H. ALEXANDER et H. F. STERLING : The preparation and properties of amorphous silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 116(1):77–81, janvier 1969. ISSN 0013-4651, 1945-7111. URL <http://jes.ecsdl.org/content/116/1/77>. (Cité page 11.)
- [33] W.E. SPEAR et P.G. LE COMBER : Substitutional doping of amorphous silicon. *Solid State Communications*, 17(9):1193–1196, novembre 1975. ISSN 0038-1098. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109875902847>. (Cité pages 11 et 15.)

- [34] D. E. CARLSON et C. R. WRONSKI : Amorphous silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, 28(11):671–673, juin 1976. ISSN 00036951. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v28/i11/p671_s1. (Cité page 11.)
- [35] A. J. SNELL, K. D. MACKENZIE, W. E. SPEAR, P. G. LECOMBER et A. J. HUGHES : Application of amorphous silicon field effect transistors in addressable liquid crystal display panels. *Applied physics*, 24(4):357–362, 1981. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00899734>. (Cité page 11.)
- [36] Makoto TANAKA, Mikio TAGUCHI, Takao MATSUYAMA, Toru SAWADA, Shinya TSUDA, Shoichi NAKANO, Hiroshi HANAFUSA et Yukinori KUWANO : Development of new a-si/c-si heterojunction solar cells : ACJ-HIT (artificially constructed junction-heterojunction with intrinsic thin-layer). *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(Part 1, No. 11):3518–3522, 1992. URL <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/31/3518/>. (Cité page 11.)
- [37] A. H. MAHAN, L. M. GEDVILAS et J. D. WEBB : Si-H bonding in low hydrogen content amorphous silicon films as probed by infrared spectroscopy and x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*, 87(4):1650–1658, février 2000. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v87/i4/p1650_s1. (Cité page 12.)
- [38] A. V. SHAH, H. SCHADE, M. VANECEK, J. MEIER, E. VALLAT-SAUVAIN, N. WYRSCH, U. KROLL, C. DROZ et J. BAILAT : Thin-film silicon solar cell technology. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 12(2-3):113–142, 2004. ISSN 1099-159X. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.533/abstract>.
- [39] S. Martín de NICOLÁS, D. MU  NOZ, A.S. OZANNE, N. NGUYEN et P.J. RIBEYRON : Optimisation of doped amorphous silicon layers applied to heterojunction solar cells. *Energy Procedia*, 8:226–231, 2011. ISSN 1876-6102. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610211016377>. (Cité pages 12, 16 et 42.)
- [40] Philippe TUREK : Spectrométrie de résonance paramagnétique   lectronique (RPE). URL <http://www-physique.u-strasbg.fr/cours/imacsen/rpe.pdf>. février 2005. (Cité page 12.)
- [41] Martin STUTZMANN et David K. BIEGELSEN : Microscopic nature of coordination defects in amorphous silicon. *Physical Review B*, 40(14):9834–9840, novembre 1989. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.9834>. (Cité pages 12 et 14.)
- [42] G. PFANNER, C. FREYSOLDT, J. NEUGEBAUER, F. INAM, D. DRABOLD, K. JAROLIMEK et M. ZEMAN : Dangling-bond defect in a-Si:H : characterization of network and strain effects by first-principles calculation of the EPR parameters. *Physical Review B*, 87(12):125308, mars 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.125308>. (Cité pages 12 et 14.)
- [43] David ADLER et Ellen J. YOFFA : Electronic structure of amorphous semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 36:1197–1200, May 1976. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.36.1197>. (Cité page 13.)
- [44] J. ROBERTSON : Doping and gap states in amorphous silicon. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 17(13):L349, mai 1984. ISSN 0022-3719. URL <http://iopscience.iop.org/0022-3719/17/13/004>. (Cité pages 13, 16, 17, 18 et 216.)

- [45] C.F. LO, D. ADLER et K.H. JOHNSON : Theoretical calculation of the effective correlation energy of hydrogenated amorphous silicon dangling bond by the self-consistent-field x-alpha scattered-wave method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 99 (2-3):394-403, février 1988. ISSN 0022-3093. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309388904450>. (Cité page 14.)
- [46] M. STUTZMANN, D. K. BIEGELSEN et R. A. STREET : Detailed investigation of doping in hydrogenated amorphous silicon and germanium. *Physical Review B*, 35 (11):5666-5701, avril 1987. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.35.5666>. (Cité pages 14, 15 et 16.)
- [47] David ADLER et Finley R. SHAPIRO : Effective correlation energy of the dangling bond in amorphous silicon. *Physica B+C*, 117-118, Part 2:932-934, mars 1983. ISSN 0378-4363. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436383906988>. (Cité page 14.)
- [48] Y. BAR-YAM et J. D. JOANNOPOULOS : Dangling bond in $a - \text{Si}$: ZZH. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2203-2206, May 1986. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.2203>. (Cité page 14.)
- [49] Philip W. ANDERSON : Random-phase approximation in the theory of superconductivity. *Physical Review*, 112(6):1900, 1958. URL http://prola.aps.org/abstract/PR/v112/i6/p1900_1. (Cité page 14.)
- [50] M. J. POWELL et S. C. DEANE : Improved defect-pool model for charged defects in amorphous silicon. *Physical Review B*, 48(15):10815-10827, octobre 1993. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.10815>. (Cité pages 15, 16, 18, 19, 21 et 47.)
- [51] R. A. STREET : Doping and the fermi energy in amorphous silicon. *Physical Review Letters*, 49(16):1187-1190, octobre 1982. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.1187>. (Cité pages 15, 16, 17 et 18.)
- [52] W.E. SPEAR : Doped amorphous semiconductors. *Advances in Physics*, 26(6):811-845, 1977. ISSN 0001-8732. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018737700101463>. (Cité pages 16, 47 et 216.)
- [53] R. A. STREET, D. K. BIEGELSEN et J. C. KNIGHTS : Defect states in doped and compensated $a\text{-Si}$: H. *Physical Review B*, 24(2):969-984, juillet 1981. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.24.969>. (Cité pages 16 et 18.)
- [54] Warren B. JACKSON et Nabil M. AMER : Direct measurement of gap-state absorption in hydrogenated amorphous silicon by photothermal deflection spectroscopy. *Physical Review B*, 25(8):5559-5562, avril 1982. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.25.5559>. (Cité page 18.)
- [55] G. MÜLLER, S. KALBITZER et H. MANNSPERGER : A chemical-bond approach to doping, compensation and photo-induced degradation in amorphous silicon. *Applied Physics A*, 39(4):243-250, avril 1986. ISSN 0947-8396, 1432-0630. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00617268>. (Cité pages 16 et 18.)
- [56] L. KORTE et M. SCHMIDT : Investigation of gap states in phosphorous-doped ultra-thin $a\text{-Si}$:H by near-UV photoelectron spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline*

- Solids*, 354(19?25):2138–2143, mai 2008. ISSN 0022-3093. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309307013907>. (Cité pages 16, 18, 47 et 206.)
- [57] John ROBERTSON : Doping mechanism in a-Si :H. *Physical Review B*, 31(6):3817–3821, mars 1985. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.3817>. (Cité pages 17 et 216.)
- [58] R. A. STREET et K. WINER : Defect equilibria in undoped a-Si :H. *Physical Review B*, 40(9):6236–6249, septembre 1989. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.6236>. (Cité page 18.)
- [59] K. WINER : Chemical-equilibrium description of the gap-state distribution in a-Si :H. *Physical Review Letters*, 63(14):1487–1490, octobre 1989. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.63.1487>.
- [60] M. J. POWELL et S. C. DEANE : Defect-pool model and the hydrogen density of states in hydrogenated amorphous silicon. *Physical Review B*, 53(15):10121, 1996. URL http://prb.aps.org/abstract/PRB/v53/i15/p10121_1. (Cité page 18.)
- [61] F. VAILLANT et D. JOUSSE : Recombination at dangling bonds and steady-state photoconductivity in a-Si :H. *Physical Review B*, 34(6):4088–4098, septembre 1986. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.4088>. (Cité pages 19 et 36.)
- [62] Hadrien LEPAGE, Anne KAMINSKI-CACHOPO, Alain PONCET et Gilles le CARVAL : Simulation of electronic transport in silicon nanocrystal solids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(20):10873–10880, mai 2012. ISSN 1932-7447. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp301713v>. (Cité page 21.)
- [63] G. PFISTER : Hopping transport in a molecularly doped organic polymer. *Physical Review B*, 16:3676–3687, octobre 1977. ISSN 0556-2805. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.16.3676>. (Cité page 21.)
- [64] Sir Nevill Francis MOTT et Edward Arthur DAVIS : *Electronic processes in non-crystalline materials*. Clarendon Press, août 1979. ISBN 9780198512882. (Cité pages 21, 23, 26 et 216.)
- [65] Kazuro MURAYAMA : Hopping and radiative recombination at localized band tail states in hydrogenated amorphous silicon. *physica status solidi (c)*, 8(1):198–204, janvier 2011. ISSN 1610-1642. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssc.201000558/abstract>. (Cité page 22.)
- [66] M. MEAUDRE, R. MEAUDRE, R. BUTTÉ, S. VIGNOLI, C. LONGEAUD, J. P. KLEIDER et P. ROCA I CABARROCAS : Midgap density of states in hydrogenated polycrystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 86(2):946–950, juillet 1999. ISSN 0021-8979, 1089-7550. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/86/2/10.1063/1.370829>. (Cité page 22.)
- [67] C. LONGEAUD et J. P. KLEIDER : General analysis of the modulated-photocurrent experiment including the contributions of holes and electrons. *Physical Review B*, 45(20):11672–11684, mai 1992. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.11672>. (Cité pages 22 et 47.)

- [68] Frank BERNOUX : Ellipsométrie : Théorie. *Techniques de l'ingénieur*, pages R-6490-1-11. (Cité pages 22, 42, 69, 175, 179 et 189.)
- [69] SILVACO ALAS *User's manual*, 2012. (Cité pages 24, 33, 35, 39, 70, 173, 175 et 176.)
- [70] J. KAKALIOS et R. A. STREET : Electronic transport in doped amorphous silicon. *Physical Review B*, 34(8):6014-6017, octobre 1986. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.6014>. (Cité page 24.)
- [71] Esther M. CONWELL : Impurity band conduction in germanium and silicon. *Physical Review*, 103(1):51-61, juillet 1956. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.103.51>. (Cité page 24.)
- [72] N. F. MOTT : ON THE TRANSITION TO METALLIC CONDUCTION IN SEMI-CONDUCTORS. *Canadian Journal of Physics*, 34(12A):1356-1368, décembre 1956. ISSN 0008-4204, 1208-6045. URL http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/p56-151?journalCode=cjpp#_UX-FksoqKpQ. (Cité page 24.)
- [73] Allen MILLER et Elihu ABRAHAMS : Impurity conduction at low concentrations. *Physical Review*, 120(3):745-755, novembre 1960. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.120.745>. (Cité page 24.)
- [74] N. F. MOTT : Conduction in non-crystalline materials. *Philosophical Magazine*, 19(160):835-852, avril 1969. ISSN 0031-8086. URL http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/14786436908216338#_UX9_rMoqKpQ. (Cité pages 24 et 25.)
- [75] G.K. REEVES et H. B. HARRISON : Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements. *IEEE Electron Device Letters*, 3(5):111-113, 1982. ISSN 0741-3106. (Cité page 28.)
- [76] D.K. SCHRODER et D.L. MEIER : Solar cell contact resistance : A review. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 31(5):637-647, 1984. ISSN 0018-9383. (Cité pages 28 et 31.)
- [77] Stefaan DE WOLF et Michio KONDO : Boron-doped a-Si :H/c-Si interface passivation : Degradation mechanism. *Applied Physics Letters*, 91(11):112109, 2007. ISSN 00036951. URL <http://link.aip.org/link/APPLAB/v91/i11/p112109/s1&Agg=doi>. (Cité pages 32, 42 et 184.)
- [78] Norberto HERNÁNDEZ-COMO et Arturo MORALES-ACEVEDO : Simulation of heterojunction silicon solar cells with AMPS-1D. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(1):62-67, janvier 2010. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024809002104>. (Cité pages 35, 47, 48, 173, 177 et 217.)
- [79] Djicknoum DIOUF, Jean-Paul KLEIDER et Christophe LONGEAUD : Two-dimensional simulations of interdigitated back contact silicon heterojunctions solar cells. In Wilfried G. J. H. M. van SARK, Lars KORTE et Francesco ROCA, éditeurs : *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, numéro 0 in *Engineering Materials*, pages 483-519. Springer Berlin Heidelberg, janvier 2012. ISBN 978-3-642-22274-0, 978-3-642-22275-7. URL http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7_15. (Cité page 36.)

- [80] Caspar LEENDERTZ et Rolf STANGL : Modeling an a-Si :H/c-Si solar cell with AFORS-HET. In Wilfried G. J. H. M. van SARK, Lars KORTE et Francesco ROCA, éditeurs : *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, numéro 10 in *Engineering Materials*, pages 459–482. Springer Berlin Heidelberg, janvier 2011. ISBN 978-3-642-22274-0, 978-3-642-22275-7. URL http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-22275-7_14. (Cité pages 35 et 47.)
- [81] Keat G. ONG, Oomman K. VARGHESE, Gopal K. MOR, Karthik SHANKAR et Craig A. GRIMES : Application of finite-difference time domain to dye-sensitized solar cells : The effect of nanotube-array negative electrode dimensions on light absorption. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(4):250–257, février 2007. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024806003680>. (Cité page 35.)
- [82] S. STEINGRUBE, R. BRENDL et P. P. ALTERMATT : Limits to model amphoteric defect recombination via SRH statistics. *physica status solidi (a)*, 209(2):390–400, 2012. ISSN 1862-6319. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssa.201127277/abstract>. (Cité page 36.)
- [83] R. STANGL, M. KRIEGL et M. SCHMIDT : AFORS-HET, version 2.2, a numerical computer program for simulation of heterojunction solar cells and measurements. In *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on*, volume 2, pages 1350–1353, 2006. URL http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=4059895. (Cité pages 36, 41 et 173.)
- [84] W. SHOCKLEY et W. T. READ : Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical Review*, 87(5):835–842, septembre 1952. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.87.835>. (Cité page 38.)
- [85] Ronald A. SINTON et A. CUEVAS : Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Applied Physics Letters*, 69(17):2510–2512, 1996. ISSN 0003-6951. (Cité page 39.)
- [86] C.H.L. WEIJTENS : Reduction of oxide charge and interface-trap density in MOS capacitors with ITO gates. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 39(8):1889–1894, août 1992. ISSN 0018-9383. (Cité pages 49, 61 et 113.)
- [87] Basia HALLIOP, Adel GOUGAM, Nazir P. KHERANI et Stefan ZUKOTYNSKI : Indium tin oxide and the amorphous-crystalline silicon heterojunction. pages 775033–775033–7, juin 2010. URL <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=752796>.
- [88] D. ZHANG, A. TAVAKOLIYARAKI, Y. WU, R.A.C.M.M. van SWAAIJ et M. ZEMAN : Influence of ITO deposition and post annealing on HIT solar cell structures. *Energy Procedia*, 8(0):207–213, 2011. ISSN 1876-6102. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610211016341>.
- [89] Bénédicte DEMAUREX, Stefaan DE WOLF, Antoine DESCOEUDRES, Zachary CHARLES HOLMAN et Christophe BALLIF : Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering. *Applied Physics Letters*, 101(17):171604–171604–4, octobre 2012. ISSN

00036951. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v101/i17/p171604_s1?ver=pdfcov. (Cité pages 51, 61, 113 et 198.)
- [90] W. FAVRE, J. COIGNUS, N. NGUYEN, R. LACHAUME, R. CABAL et D. MUNOZ : Influence of the transparent conductive oxide layer deposition step on electrical properties of silicon heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 102(18):181118–181118–4, mai 2013. ISSN 00036951. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v102/i18/p181118_s1. (Cité pages 49, 61, 192 et 198.)
- [91] P ROCA I CABARROCAS : Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 266â–269, Part 1:31–37, mai 2000. ISSN 0022-3093. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309399007140>. (Cité pages 52 et 182.)
- [92] Dietmar SCHROEDER : *Modelling of interface carrier transport for device simulation*. Springer Wien, 1994. URL <http://www.getcited.org/pub/103176090>. (Cité page 55.)
- [93] Markus REUSCH, Martin BIVOUR, Martin HERMLE et Stefan W. GLUNZ : Fill factor limitation of silicon heterojunction solar cells by junction recombination. *Energy Procedia*, 38:297–304, 2013. ISSN 1876-6102. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610213013672>. (Cité page 57.)
- [94] B. J. INGRAM, G. B. GONZALEZ, D. R. KAMMLER, M. I. BERTONI et T. O. MASON : Chemical and structural factors governing transparent conductivity in oxides. *Journal of Electroceramics*, 13(1-3):167–175, juillet 2004. ISSN 1385-3449, 1573-8663. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s10832-004-5094-y>. (Cité pages 61, 64 et 65.)
- [95] David C. PAINE, T. WHITSON, D. JANIAC, R. BERESFORD, Cleve Ow YANG et Brian LEWIS : A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium-tin-oxide. *Journal of Applied Physics*, 85(12):8445, 1999. ISSN 00218979. URL <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v85/i12/p8445/s1&Agg=doi>. (Cité pages 61, 62 et 68.)
- [96] John PERN : Stability issues of transparent conducting oxides (TCOs) for thin-film photovoltaics. URL <http://www.nrel.gov/docs/fy09osti/44665.pdf>. (Cité page 61.)
- [97] R. SUNDARAMOORTHY, F.J. PERN, C. DEHART, T. GENNETT, F.Y. MENG, M. CONTRERAS et T. GESSERT : Stability of TCO window layers for thin-film CIGS solar cells upon damp heat exposures - part II. In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, volume 7412, 2009. ISBN 978-081947702-6. (Cité page 61.)
- [98] I. HAMBERG et C. G. GRANQVIST : Evaporated sn doped in2o3 films : Basic optical properties and applications to energy efficient windows. *Journal of Applied Physics*, 60(11):R123–R160, dec 1986. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v60/i11/pR123_s1. (Cité pages 61, 63, 68 et 69.)
- [99] Roy G. GORDON : Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25 (08):52–57, 2000.
- [100] David S. GINLEY : *Handbook of Transparent Conductors*. Springer, janvier 2010. ISBN 9781441916389. (Cité page 61.)

- [101] Eunkyoung NAM, Young-Hun KANG, Dong-Jin SON, Donggeun JUNG, Sung-Jei HONG et Young Sung KIM : Electrical and surface properties of indium tin oxide (ITO) films by pulsed DC magnetron sputtering for organic light emitting diode as anode material. *Surface and Coatings Technology*, 205, Supplement 1(0):S129–S132, dec 2010. ISSN 0257-8972. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897210005013>. (Cité pages 61 et 62.)
- [102] Stefaan DE WOLF, Antoine DESCOEUDRES, Zachary C. HOLMAN et Christophe BALLIF : High-efficiency silicon heterojunction solar cells : A review. *green*, 2(1), janvier 2012. ISSN 1869-876X, 1869-8778. URL <http://www.degruyter.com/view/j/green.2012.2.issue-1/green-2011-0018/green-2011-0018.xml?format=INT>. (Cité pages 61 et 180.)
- [103] *Mineral Commodity Summaries 2012*. US Geological Survey, 2012. ISBN 9781411333499 1411333497. (Cité page 61.)
- [104] F. RUSKE, R. RÖSSLER, M. WIMMER, S. SCHÖNAU, S. KÄMPFER, M. HENDRICH, S. NEUBERT, L. KORTE et B. RECH : ZnO :Al with tuned properties for photovoltaic applications : Thin layers and high mobility material. In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, volume 8626, 2013. ISBN 978-081949395-8. (Cité page 61.)
- [105] L. CATTIN, J. C. BERNÈDE et M. MORSLI : Toward indium-free optoelectronic devices : Dielectric/metal/dielectric alternative transparent conductive electrode in organic photovoltaic cells. *physica status solidi (a)*, 210(6):1047–1061, 2013. ISSN 1862-6319. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssa.201228089/abstract>. (Cité page 61.)
- [106] Donggeon HAN, Soohyun LEE, Hyeon KIM, Seonju JEONG et Seunghyup Yoo : Cathodic multilayer transparent electrodes for ITO-free inverted organic solar cells. *Organic Electronics*, 14(6):1477–1482, juin 2013. ISSN 1566-1199. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119913001067>. (Cité page 61.)
- [107] David S. HECHT, Liangbing HU et Glen IRVIN : Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. *Advanced Materials*, 23(13):1482–1513, 2011. ISSN 1521-4095. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201003188/abstract>. (Cité page 61.)
- [108] Timothy P. TYLER, Ryan E. BROCK, Hunter J. KARMEL, Tobin J. MARKS et Mark C. HERSAM : Electronically monodisperse single-walled carbon nanotube thin films as transparent conducting anodes in organic photovoltaic devices. *Advanced Energy Materials*, 1(5):785–791, 2011. ISSN 1614-6840. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201100274/abstract>. (Cité page 61.)
- [109] Rodrigo V. SALVATIERRA, Carlos E. CAVA, Lucimara S. ROMAN et Aldo J. G. ZARBIN : ITO-Free and flexible organic photovoltaic device based on high transparent and conductive Polyaniline/Carbon nanotube thin films. *Advanced Functional Materials*, 23(12):1490–1499, 2013. ISSN 1616-3028. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201201878/abstract>. (Cité page 61.)
- [110] Sukang BAE, Hyeongkeun KIM, Youngbin LEE, Xiangfan XU, Jae-Sung PARK, Yi ZHENG, Jayakumar BALAKRISHNAN, Tian LEI, Hye Ri KIM, Young Il SONG,

- Young-Jin KIM, Kwang S. KIM, Barbaros ÖZYILMAZ, Jong-Hyun AHN, Byung Hee HONG et Sumio IJIMA : Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5(8):574–578, aug 2010. ISSN 1748-3387. URL <http://www.nature.com/nnano/journal/v5/n8/full/nnano.2010.132.html>. (Cité page 61.)
- [111] E. CENTURIONI et D. IENCINELLA : Role of front contact work function on amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cell performance. *IEEE Electron Device Letters*, 24(3):177–179, mars 2003. ISSN 0741-3106. (Cité pages 61 et 192.)
- [112] N NADAUD, N LEQUEUX, M NANOT, J JOVÉ et T ROISNEL : Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 135(1):140–148, jan 1998. ISSN 0022-4596. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459697976131>. (Cité pages 61, 62, 63 et 218.)
- [113] D. MERGEL, M. SCHENKEL, M. GHEBRE et M. SULKOWSKI : Structural and electrical properties of In_2O_3 :Sn films prepared by radio-frequency sputtering. *Thin Solid Films*, 392(1):91–97, jul 2001. ISSN 0040-6090. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609001010136>. (Cité pages 62 et 66.)
- [114] Chaun Gi CHOI, Kwangsoo No, Won-Jae LEE, Ho-Gi KIM, Soo Ok JUNG, Won Jong LEE, Wook Sung KIM, Se Jong KIM et Cheon YOON : Effects of oxygen partial pressure on the microstructure and electrical properties of indium tin oxide film prepared by dc magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 258(1):274–278, 1995. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609094063540>. (Cité pages 62, 64, 66 et 68.)
- [115] M. NISHA, S. ANUSHA, Aldrin ANTONY, R. MANOJ et M.K. JAYARAJ : Effect of substrate temperature on the growth of ITO thin films. *Applied Surface Science*, 252(5):1430–1435, décembre 2005. ISSN 0169-4332. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205004976>. (Cité pages 62, 65 et 70.)
- [116] E TERZINI, P THILAKAN et C MINARINI : Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature. *Materials Science and Engineering : B*, 77(1):110–114, août 2000. ISSN 0921-5107. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510700004773>. (Cité pages 62 et 70.)
- [117] Donghwan KIM, Younggun HAN, Jun-Sik CHO et Seok-Keun KOH : Low temperature deposition of ITO thin films by ion beam sputtering. *Thin Solid Films*, 377-378:81–86, décembre 2000. ISSN 0040-6090. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609000013882>. (Cité page 62.)
- [118] J. C C FAN et John B. GOODENOUGH : X-ray photoemission spectroscopy studies of sn-doped indium-oxide films. *Journal of Applied Physics*, 48(8):3524–3531, 1977. ISSN 0021-8979. (Cité pages 63 et 73.)
- [119] P. P. EDWARDS, A. PORCH, M. O. JONES, D. V. MORGAN et R. M. PERKS : Basic materials physics of transparent conducting oxides. *Dalton Transactions*, (19):2995–3002, septembre 2004. ISSN 1477-9234. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2004/dt/b408864f>. (Cité pages 63, 64, 68 et 69.)

- [120] Elias BURSTEIN : Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical Review*, 93(3): 632–633, février 1954. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.93.632>. (Cité pages 63, 68 et 218.)
- [121] Aron WALSH, Juarez L. F. DA SILVA, Su-Huai WEI, C. KÖRBER, A. KLEIN, L. F. J. PIPER, Alex DEMASI, Kevin E. SMITH, G. PANACCIONE, P. TORELLI, D. J. PAYNE, A. BOURLANGE et R. G. EGDELL : Nature of the band gap of in2o3 revealed by first-principles calculations and x-ray spectroscopy. *Physical Review Letters*, 100(16):167402, apr 2008. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.167402>. (Cité pages 63, 68, 78 et 218.)
- [122] G. FRANK et H. KÖSTLIN : Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers. *Applied Physics A*, 27(4):197–206, apr 1982. ISSN 0947-8396, 1432-0630. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00619080>. (Cité pages 64 et 65.)
- [123] H. HAN, J. W. MAYER et T. L. ALFORD : Band gap shift in the indium-tin-oxide films on polyethylene naphthalate after thermal annealing in air. *Journal of Applied Physics*, 100(8):083715, 2006. ISSN 00218979. URL <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v100/i8/p083715/s1&Agg=doi>. (Cité pages 64, 68 et 70.)
- [124] Andreas KLEIN, Christoph KÖRBER, André WACHAU, Frank SÄUBERLICH, Yvonne GASSENBAUER, Steven P. HARVEY, Diana E. PROFFIT et Thomas O. MASON : Transparent conducting oxides for photovoltaics : Manipulation of fermi level, work function and energy band alignment. *Materials*, 3(11):4892–4914, novembre 2010. ISSN 1996-1944. URL <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/11/4892>. (Cité pages 64 et 68.)
- [125] L. J. Van der PAUW : A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts*, 13(1):1–9, 1958. URL [http://faculty.mint.ua.edu/~pleclair/PH255/templates/van_der_Pauw/1958%20Van%20der%20Pauw%20\(Philips%20Res%20Rep\)%20A%20method%20of%20measuring%20specific%20resistivity%20and%20Hall%20effect%20of%20discs%20of%20arbitrary%20shape.pdf](http://faculty.mint.ua.edu/~pleclair/PH255/templates/van_der_Pauw/1958%20Van%20der%20Pauw%20(Philips%20Res%20Rep)%20A%20method%20of%20measuring%20specific%20resistivity%20and%20Hall%20effect%20of%20discs%20of%20arbitrary%20shape.pdf). (Cité page 65.)
- [126] M. LAPINSKI, J. DOMARADZKI, E.L. PROCIOW, K. SIERADZKA et B. GORNICKA : Electrical and optical characterization of ITO thin films. In *Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems"*, 2009 International, pages 52–55, 2009. (Cité page 65.)
- [127] Klaus ELLMER et Rainald MIENTUS : Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides : A comparative study of zinc oxide and indium oxide. *Thin Solid Films*, 516(14):4620–4627, may 2008. ISSN 0040-6090. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007009133>. (Cité page 65.)
- [128] S. CALNAN et A.N. TIWARI : High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 518(7):1839–1849, janvier 2010. ISSN 0040-6090. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609009014916>. (Cité pages 65, 66 et 190.)
- [129] R. L. WEIHER : Electrical properties of single crystals of indium oxide. *Journal of Applied Physics*, 33(9):2834–2839, sep 1962. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v33/i9/p2834_s1. (Cité page 66.)

- [130] A. KLEIN, C. KÖRBER, A. WACHAU, F. SÄUBERLICH, Y. GASSENBAUER, R. SCHA-FRANEK, S.P. HARVEY et T.O. MASON : Surface potentials of magnetron sputtered transparent conducting oxides. *Thin Solid Films*, 518(4):1197–1203, décembre 2009. ISSN 0040-6090. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609009010256>. (Cité page 66.)
- [131] Y. PARK, V. CHOONG, Y. GAO, B. R. HSIEH et C. W. TANG : Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 68(19):2699–2701, mai 1996. ISSN 00036951. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v68/i19/p2699_s1. (Cité pages 67, 73 et 184.)
- [132] L. CHKODA, C. HESKE, M. SOKOŁOWSKI, E. UMBACH, F. STEUBER, J. STAUDIGEL, M. STÖSEL et J. SIMMERER : Work function of ITO substrates and band-offsets at the TPD/ITO interface determined by photoelectron spectroscopy. *Synthetic Metals*, 111-112:315–319, juin 2000. ISSN 0379-6779. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677999003550>. (Cité page 67.)
- [133] Kiyoshi SUGIYAMA, Hisao ISHII, Yukio OUCHI et Kazuhiko SEKI : Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies. *Journal of Applied Physics*, 87(1):295–298, janvier 2000. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v87/i1/p295_s1. (Cité pages 67, 73, 75, 78 et 81.)
- [134] S. RAY, Ratnabali BANERJEE, N. BASU, A. K. BATASYAL et A. K. BARUA : Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 54(6):3497–3501, 1983. ISSN 0021-8979. (Cité page 68.)
- [135] P. D. C. KING, T. D. VEAL, F. FUCHS, Ch. Y. WANG, D. J. PAYNE, A. BOURLANGE, H. ZHANG, G. R. BELL, V. CIMALLA, O. AMBACHER, R. G. EGDELL, F. BECHSTEDT et C. F. McCONVILLE : Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 . *Physical Review B*, 79(20):205211, may 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.205211>. (Cité pages 68, 70 et 219.)
- [136] M. BENDER, W. SEELIG, C. DAUBE, H. FRANKENBERGER, B. OCKER et J. STOLLENWERK : Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films. *Thin Solid Films*, 326(1-2):72–77, août 1998. ISSN 0040-6090. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609098005215>. (Cité page 69.)
- [137] C. KÖRBER, V. KRISHNAKUMAR, A. KLEIN, G. PANACCIONE, P. TORELLI, A. WALSH, J. L. F. DA SILVA, S.-H. WEI, R. G. EGDELL et D. J. PAYNE : Electronic structure of In_2O_3 and Sn-doped In_2O_3 by hard x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 81(16):165207, apr 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.165207>. (Cité pages 69 et 73.)
- [138] Keith R. McINTOSH et Simeon C. BAKER-FINCH : OPAL. URL <http://www.pvlighthouse.com.au/simulation/hosted/OPAL/OPAL.aspx>. (Cité pages 69, 70, 189 et 219.)
- [139] Solar spectral irradiance : Air mass 1.5. URL <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. (Cité pages 69, 171, 179, 180, 182, 191, 219, 228 et 229.)

- [140] Simeon C. BAKER-FINCH et Keith R. McINTOSH : A freeware program for precise optical analysis of the front surface of a solar cell. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, pages 002184–002187, 2010. URL http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=5616132. (Cité pages 70, 190 et 229.)
- [141] H. KIM, C. M. GILMORE, A. PIQUÉ, J. S. HORWITZ, H. MATTOUSSI, H. MURATA, Z. H. KAFABI et D. B. CHRISSEY : Electrical, optical, and structural properties of indium-in-oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics*, 86 (11):6451–6461, dec 1999. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v86/i11/p6451_s1. (Cité page 70.)
- [142] Franz URBACH : The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*, 92(5):1324–1324, décembre 1953. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.92.1324>. (Cité pages 70 et 219.)
- [143] Plateforme nanocaractérisation. URL http://inac.cea.fr/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_technique.php?id_ast=107. (Cité page 71.)
- [144] A. BOURLANGE, D. J. PAYNE, R. G. EGDELL, J. S. FOORD, P. P. EDWARDS, M. O. JONES, A. SCHERTEL, P. J. DOBSON et J. L. HUTCHISON : Growth of In₂O₃(100) on y-stabilized ZrO₂(100) by o-plasma assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 92(9):092117–092117–3, mar 2008. ISSN 00036951. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v92/i9/p092117_s1. (Cité page 73.)
- [145] Khaled KAJA : *Développement de techniques nano-sondes pour la mesure du travail de sortie et application aux matériaux en microélectronique*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, LETI - Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information, juin 2010. URL <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00515370/>. (Cité pages 78, 79, 80 et 220.)
- [146] Andreas KLEIN : Transparent conducting oxides : Electronic Structure-Property relationship from photoelectron spectroscopy with in situ sample preparation. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(2):331–345, 2013. ISSN 1551-2916. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jace.12143/abstract>. (Cité pages 75, 78 et 197.)
- [147] K. H. L. ZHANG, R. G. EGDELL, F. OFFI, S. IACOBUCCI, L. PETACCIA, S. GOROVIKOV et P. D. C. KING : Microscopic origin of electron accumulation in In₂O₃. *Physical Review Letters*, 110(5):056803, jan 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.056803>. (Cité page 73.)
- [148] R. SCHLAF, H. MURATA et Z. H. KAFABI : Work function measurements on indium tin oxide films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 120 (1):149–154, 2001. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204801003103>. (Cité pages 75 et 78.)
- [149] S. P. HARVEY, T. O. MASON, C. KÖRBER, Y. GASSENBAUER et A. KLEIN : Evidence for surface dipole modifications in In₂O₃-based transparent conductors. *Applied Physics Letters*, 92(25):252106–252106–3, juin 2008. ISSN 00036951. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v92/i25/p252106_s1. (Cité page 78.)

- [150] P.-R. HUANG, Y. HE, C. CAO et Z.-H. LU : The origin of the high work function of chlorinated indium tin oxide. *NPG Asia Materials*, 5(8), 2013. ISSN 18844049. (Cité page 75.)
- [151] Steven Paul HARVEY : *Surface and Bulk Electronic Structure of Bixbyite Transparent Conducting Oxides*. Thèse de doctorat, Northwestern University, 2008. URL <http://search.proquest.com/science/docview/231350581>. (Cité page 77.)
- [152] V. CHRISTOU, M. ETCHHELLS, O. RENAULT, P. J. DOBSON, O. V. SALATA, G. BEAMSON et R. G. EGDELL : High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium-tin-oxide thin film surfaces. *Journal of Applied Physics*, 88(9):5180–5187, novembre 2000. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v88/i9/p5180_s1. (Cité page 78.)
- [153] D. MARIOLLE, K. KAJA, F. BERTIN, E. MARTINEZ, F. MARTIN et R. GASSILLOU : Protocol optimisation for work-function measurements of metal gates using kelvin force microscopy. *AIP Conference Proceedings*, 931:521–524, 2007. (Cité pages 78 et 80.)
- [154] K. KAJA, N. CHEVALIER, D. MARIOLLE, F. BERTIN, G. FEUILLET et A. CHABLI : Effects of experimental parameters on the work function measurement : A kelvin force microscopy study. *AIP Conference Proceedings*, 1173:224–228, 2009. (Cité pages 79, 80 et 81.)
- [155] Yagun ZHAO, Qian CHENG, Menglu QIAN et John H. CANTRELL : Phase image contrast mechanism in intermittent contact atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 108(9):094311–094311–7, novembre 2010. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v108/i9/p094311_s1. (Cité page 79.)
- [156] Herbert B. MICHAELSON : The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48(11):4729–4733, novembre 1977. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v48/i11/p4729_s1. (Cité pages 81 et 154.)
- [157] J. C. RIVIÈRE : Contact potential difference measurements by the kelvin method. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 70(7):676, juillet 1957. ISSN 0370-1301. URL <http://iopscience.iop.org/0370-1301/70/7/305>. (Cité page 81.)
- [158] Emil V. JELENKOVIC et K. Y. TONG : Thermally grown ruthenium oxide thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 22(5):2319–2325, 2004. URL <http://link.aip.org/link/?JVB/22/2319/1>. (Cité page 81.)
- [159] M.Z.H. KHAN, T. NAKANISHI, S. KUROIWA, Y. HOSHI et T. OSAKA : Effect of surface roughness and surface modification of indium tin oxide electrode on its potential response to tryptophan. *Electrochimica Acta*, 56(24):8657–8661, 2011. ISSN 00134686. (Cité page 81.)
- [160] Alvin M. GOODMAN : Metal-Semiconductor barrier height measurement by the differential capacitance Method-One carrier system. *Journal of Applied Physics*, 34(2):329–338, février 1963. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v34/i2/p329_s1. (Cité pages 85 et 86.)

- [161] Abdulmecit TURUT, Mustafa SAGLAM, Hasan EFEOGLU, Necati YALCIN, Muhammed YILDIRIM et Bahattin ABAY : Interpreting the nonideal reverse bias c-v characteristics and importance of the dependence of schottky barrier height on applied voltage. *Physica B : Condensed Matter*, 205(1):41–50, janvier 1995. ISSN 0921-4526. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921452694002290>. (Cité page 87.)
- [162] E.V. MONAKHOV, R. BALASUNDARAPRABHU, N. MUTHUKUMARASAMY et B.G. SVENSSON : Electronic properties of the interface between si and sputter deposited indium-tin oxide. *Materials Science and Engineering : B*, 159–160:314–317, mars 2009. ISSN 0921-5107. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510708005692>.
- [163] R. BALASUNDARAPRABHU, E.V. MONAKHOV, N. MUTHUKUMARASAMY, O. NILSEN et B.G. SVENSSON : Effect of heat treatment on ITO film properties and ITO/p-Si interface. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1):425–429, mars 2009. ISSN 0254-0584. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058408007712>.
- [164] H. MALMBEKK, L. VINES, E.V. MONAKHOV et B.G. SVENSSON : Electronic states at the interface between indium tin oxide and silicon. *Journal of Applied Physics*, 110(7):074503–074503–6, 2011. ISSN 0021-8979. (Cité page 87.)
- [165] Cleve W. OW-YANG, Yuzo SHIGESATO et David C. PAINE : Interfacial stability of an indium tin oxide thin film deposited on si and Si_{0.85}Ge_{0.15}. *Journal of Applied Physics*, 88(6):3717–3724, septembre 2000. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v88/i6/p3717_s1. (Cité page 87.)
- [166] A. V. SIMASHKEVICH, D. A. SHERBAN, L. I. BRUK, V. M. FYODOROV, A. KOVAL' et Yu V. USATYI : Features of the mechanism of a current flowing through an ITO/nSi isotype structure. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 46(1):40–42, février 2010. ISSN 1068-3755, 1934-8002. URL <http://link.springer.com/article/10.3103/S1068375510010060>. (Cité page 90.)
- [167] Charles LEROUX, Gérard GHIBAUDO et Gilles REIMBOLD : Accurate determination of flat band voltage in advanced MOS structure. *Microelectronics Reliability*, 47(4–5):660–664, avril 2007. ISSN 0026-2714. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002627140700039X>. (Cité page 99.)
- [168] E. H NICOLLIAN : *Metal oxide semiconductor physics and technology*. Wiley, New York ; Chichester, 2002. ISBN 047143079X 9780471430797. (Cité page 100.)
- [169] M. CHARBONNIER, C. LEROUX, V. COSNIER, P. BESSON, E. MARTINEZ, N. BENEDETTO, C. LICITRA, N. ROCHAT, C. GAUMER, K. KAJA, G. GHIBAUDO, F. MARTIN et G. REIMBOLD : Measurement of Dipoles/Roll-Off /Work functions by coupling CV and IPE and study of their dependence on fabrication process. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(8):1809 –1819, août 2010. ISSN 0018-9383. (Cité pages 106, 108 et 157.)
- [170] C. N. BERGLUND : Surface states at steam-grown silicon-silicon dioxide interfaces. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 13(10):701–705, 1966. ISSN 0018-9383. (Cité page 109.)

- [171] E. H. NICOLLIAN et A. GOETZBERGER : The si-SiO₂ interface : Electrical properties as determined by the metal-insulator-silicon conductance technique. *Bell System Technical Journal*, 46(6):1055–1133, 1967. ISSN 1538-7305. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/j.1538-7305.1967.tb01727.x/abstract>. (Cité page 111.)
- [172] R.J. POWELL et G.F. DERBENWICK : Vacuum ultraviolet radiation effects in SiO₂. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 18(6):99–105, 1971. ISSN 0018-9499. (Cité pages 113 et 122.)
- [173] T. VONDRAK et X.-Y. ZHU : Dissociation of a surface bond by direct optical excitation : H-si(100). *Physical Review Letters*, 82(9):1967–1970, mars 1999. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.1967>. (Cité page 113.)
- [174] N.M. JOHNSON, D.K. BIEGELSEN, M. D. MOYER, S. T. CHANG, E.H. POINDEXTER et P.J. CAPLAN : Characteristic electronic defects at the Si/SiO₂ interface. *Applied Physics Letters*, 43(6):563–565, septembre 1983. ISSN 0003-6951. (Cité page 113.)
- [175] Valeri V. AFANAS'EV : *Internal Photoemission Spectroscopy : Principles and Applications*. Elsevier, juillet 2010. ISBN 9780080555898. (Cité pages 117, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 129, 133 et 223.)
- [176] Z. A. WEINBERG : On tunneling in metal/oxide/silicon structures. *Journal of Applied Physics*, 53(7):5052–5056, juillet 1982. ISSN 0021-8979, 1089-7550. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/53/7/10.1063/1.331336>. (Cité page 118.)
- [177] Jean COIGNUS : *Etude de la conduction électrique dans les diélectriques à forte permittivité utilisés en microélectronique*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, novembre 2010. URL <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00557752>. (Cité page 118.)
- [178] R. H. FOWLER : The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures. *Physical Review*, 38(1):45–56, juillet 1931. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.38.45>. (Cité page 122.)
- [179] R. J. POWELL : Interface barrier energy determination from voltage dependence of photoinjected currents. *Journal of Applied Physics*, 41(6):2424, mai 1970. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v41/i6/p2424_s1.
- [180] Ing-Shin CHEN et C.R. WRONSKI : Internal photoemission on a-Si :H schottky barrier structures revisited. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 190(1–2):58–66, octobre 1995. ISSN 0022-3093. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002230939500257X>. (Cité page 122.)
- [181] V. V. AFANAS'EV et A. STESMANS : Trapping of h⁺ and li⁺ ions at the Si/SiO₂ interface. *Physical Review B*, 60(8):5506–5512, août 1999. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.5506>. (Cité page 124.)
- [182] V. V. AFANAS'EV, M. HOUSSA, A. STESMANS et M. M. HEYNS : Electron energy barriers between (100)si and ultrathin stacks of sio₂, al₂o₃, and zro₂ insulators. *Applied Physics Letters*, 78(20):3073, 2001. ISSN 00036951. URL <http://link.aip.org/link/APPLAB/v78/i20/p3073/s1&Agg=doi>. (Cité page 131.)

- [183] Yannick VESCHETTI : *Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, février 2006. URL <http://scd-theses.u-strasbg.fr/1044/>. (Cité page 148.)
- [184] Xavier GARROS, Charles LEROUX et Jean-Luc AUTRAN : An efficient model for accurate capacitance-voltage characterization of high-k gate dielectrics using a mercury probe. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(3):F4–F6, janvier 2002. ISSN 1099-0062, 1944-8775. URL <http://esl.ecsdl.org/content/5/3/F4>. (Cité page 153.)
- [185] T. YAMAMOTO, Y. MISHIMA, M. HIROSE et Y. OSAKA : Internal photoemission in a-Si :H schottky-barrier and MOS structures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 20:185–188, janvier 1981. ISSN 0021-4922. URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/1981JaJAP..20..185Y>. (Cité page 157.)
- [186] V.K. ADAMCHUK et V.V. AFANAS'EV : Internal photoemission spectroscopy of semiconductor-insulator interfaces. *Progress in Surface Science*, 41(2):111–211, octobre 1992. ISSN 0079-6816. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/007968169290015A>. (Cité page 157.)
- [187] T. F. SCHULZE, L. KORTE, E. CONRAD, M. SCHMIDT et B. RECH : High-forward-bias transport mechanism in a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells. *physica status solidi (a)*, 207(3):657–660, mars 2010. ISSN 18626300. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssa.200982747/abstract>. (Cité pages 169, 170 et 176.)
- [188] J. SINGER, J. COIGNUS, M. BAUDRIT, P. THONY, R. CABAL et P. BRAND : The GE-MINI concept : A new efficient method to modelize local effects in solar cells. In *2011 11th International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD)*, pages 63–64, septembre 2011. (Cité page 169.)
- [189] Intusoft's home on the web : SPICE simulation, analog and mixed-signal circuit design tools, magnetics transformer design software, and test program software. URL <http://www.intusoft.com/>. (Cité page 171.)
- [190] J. COIGNUS, M. BAUDRIT, J. SINGER, R. LACHAUME, D. MUÑOZ et P. THONY : Key issues for accurate simulation of a-Si :H / c-si heterojunction solar cells. *Energy Procedia*, 8:174–179, 2011. ISSN 1876-6102. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610211016298>. (Cité pages 173, 174 et 227.)
- [191] D.A. CLUGSTON et P.A. BASORE : PC1D version 5 : 32-bit solar cell modeling on personal computers. In , *Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997, pages 207–210, septembre 1997. (Cité page 173.)
- [192] J. PALLARÈS, R. CABRÉ, L. F. MARSAL et R. E. I. SCHROPP : A compact equivalent circuit for the dark current-voltage characteristics of nonideal solar cells. *Journal of Applied Physics*, 100(8):084513, octobre 2006. ISSN 0021-8979, 1089-7550. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/100/8/10.1063/1.2357641>. (Cité page 173.)
- [193] Mark J. KERR et Andres CUEVAS : General parameterization of auger recombination in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 91(4):2473–2480, février 2002. ISSN 0021-8979, 1089-7550. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/91/4/10.1063/1.1432476>. (Cité page 175.)

- [194] D. B. M. KLAASSEN : A unified mobility model for device simulations - I. model equations and concentration dependence. *Solid-State Electronics*, 35(7):953–959, juillet 1992. ISSN 0038-1101. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110192903257>. (Cité page 175.)
- [195] D. B. M. KLAASSEN : A unified mobility model for device simulations - II. temperature dependence of carrier mobility and lifetime. *Solid-State Electronics*, 35(7):961–967, juillet 1992. ISSN 0038-1101. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110192903268>. (Cité page 175.)
- [196] Stephen D. SHAPIRO : Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field. *Proceedings of the IEEE*, 1967. URL https://ctdr.googlecode.com/svn-history/r25/trunk/ctdr/Field_dependent_mobility.pdf. (Cité page 175.)
- [197] R. L. ANDERSON : Experiments on ge-GaAs heterojunctions. *Solid-State Electronics*, 5(5):341–351, septembre 1962. ISSN 0038-1101. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110162901156>. (Cité page 175.)
- [198] Ana KANEVCE et Wyatt K. METZGER : The role of amorphous silicon and tunneling in heterojunction with intrinsic thin layer (HIT) solar cells. *Journal of Applied Physics*, 105(9):094507–094507–7, mai 2009. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v105/i9/p094507_s1. (Cité pages 176, 178, 187 et 188.)
- [199] M. W. M. van CLEEF, F. A. RUBINELLI, J. K. RATH, R. E. I. SCHROPP, W. F. van der WEG, R. RIZZOLI, C. SUMMONTE, R. PINGHINI, E. CENTURIONI et R. GALLONI : Photocarrier collection in a-SiC:H/c-Si heterojunction solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230(Part 2):1291–1294, mai 1998. ISSN 0022-3093. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXM-3V6XFHW-8G/2/c77ee74ceb1afdf0cb6d0a47dd26f67c>.
- [200] A. FANTONI, Y. VIGRANENKO, M. FERNANDES, R. SCHWARZ et M. VIEIRA : Influence of the band offset on the performance of photodevices based on the c-si/a-Si:H heterostructure. *Thin Solid Films*, 383(1–2):314–317, février 2001. ISSN 0040-6090. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609000016114>.
- [201] Leilei SHEN, Fanying MENG et Zhengxin LIU : Roles of the fermi level of doped a-Si:H and band offsets at a-Si:H/c-Si interfaces in n-type HIT solar cells. *Solar Energy*, 97:168–175, novembre 2013. ISSN 0038-092X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X13003381>. (Cité page 176.)
- [202] R. VARACHE, J. P. KLEIDER, W. FAVRE et L. KORTE : Band bending and determination of band offsets in amorphous/crystalline silicon heterostructures from planar conductance measurements. *Journal of Applied Physics*, 112(12):123717, décembre 2012. ISSN 0021-8979, 1089-7550. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/112/12/10.1063/1.4769736>. (Cité page 177.)
- [203] C. LEENDERTZ, N. MINGIRULLI, T. F. SCHULZE, J. P. KLEIDER, B. RECH et L. KORTE : Discerning passivation mechanisms at a-Si:H/c-Si interfaces by means of photoconductance measurements. *Applied Physics Letters*, 98(20):202108, mai 2011. ISSN 0003-6951, 1077-3118. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/98/20/10.1063/1.3590254>. (Cité page 177.)

- [204] X. GARROS, G. REIMBOLD, J. CLUZEL, D. MUÑOZ et P.-J. RIBEYRON : Interface states characterization in heterojunction solar cells from CV-GV measurements and modeling. *Microelectronic Engineering*, 88(7):1247–1250, juillet 2011. ISSN 0167-9317. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931711003728>. (Cité page 177.)
- [205] Wang LISHENG, Chen FENGXIANG et Ai YU : Simulation of high efficiency heterojunction solar cells with AFORS-HET. *Journal of Physics : Conference Series*, 276: 012177, février 2011. ISSN 1742-6596. URL <http://stacks.iop.org/1742-6596/276/i=1/a=012177?key=crossref.0fa3ea60138d0c8531983085262f8f2c>. (Cité page 177.)
- [206] Hiroyuki FUJIWARA et Michio KONDO : Effects of a-Si :H layer thicknesses on the performance of a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 101(5):054516–054516–9, mars 2007. ISSN 00218979. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v101/i5/p054516_s1. (Cité page 179.)
- [207] Z.C. HOLMAN, A. DESCOEUDRES, L. BARRAUD, F.Z. FERNANDEZ, J.P. SEIF, S. DE WOLF et C. BALLIF : Current losses at the front of silicon heterojunction solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2(1):7 –15, janvier 2012. ISSN 2156-3381. (Cité pages 179 et 180.)
- [208] D. PYSCH, A. METTE et S.W. GLUNZ : A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(18):1698–1706, nov 2007. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024807002255>. (Cité page 180.)
- [209] R. LACHAUME, J. COIGNUS, X. GARROS, P. SCHEIBLIN, D. MUNOZ et G. REIMBOLD : Impact of bulk defects in hydrogenated amorphous si layers on performance of high efficiency HeteroJunctions solar cells assessed by 2D modeling. In *2012 13th International Conference on Ultimate Integration on Silicon (ULIS)*, pages 97 –100, mars 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1109/ULIS.2012.6193366>. (Cité pages 181 et 183.)
- [210] Martin BIVOUR, Sebastian SCHRÖER et Martin HERMLE : Numerical analysis of electrical TCO / a-Si :H(p) contact properties for silicon heterojunction solar cells. *Energy Procedia*, 38:658–669, 2013. ISSN 1876-6102. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610213014161>. (Cité page 188.)
- [211] T. KOIDA, H. FUJIWARA et M. KONDO : High-mobility hydrogen-doped transparent conductive oxide for a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7):851–854, juin 2009. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024808003395>. (Cité page 188.)
- [212] L. BARRAUD, Z. C. HOLMAN, N. BADEL, P. REISS, A. DESCOEUDRES, C. BATTAGLIA, S. DE WOLF et C. BALLIF : Hydrogen-doped indium oxide/indium tin oxide bilayers for high-efficiency silicon heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115:151–156, août 2013. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024813001372>. (Cité page 192.)
- [213] R. STANGL, A. FROITZHEIM, M. SCHMIDT et W. FUHS : Design criteria for amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells-a simulation study. In *Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of 3rd World Conference on*, volume 2,

pages 1005–1008. IEEE, 2003. URL http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=1306081. (Cité page 192.)

- [214] L. ZHAO, C. L. ZHOU, H. L. LI, H. W. DIAO et W. J. WANG : Role of the work function of transparent conductive oxide on the performance of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells studied by computer simulation. *physica status solidi (a)*, 205(5):1215–1221, 2008. ISSN 1862-6319. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssa.200723276/abstract>. (Cité page 192.)
- [215] R. VARACHE, J.P. KLEIDER, M.E. GUEUNIER-FARRET et L. KORTE : Silicon heterojunction solar cells : Optimization of emitter and contact properties from analytical calculation and numerical simulation. *Materials Science and Engineering : B*, 178(9):593–598, mai 2013. ISSN 0921-5107. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510712005685>. (Cité page 195.)
- [216] RONALD A. SINTON et CUEVAS, A : A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization. volume 25, pages 1152–1155, Glasgow, UK, 2000. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference. URL <http://www.sintoninstruments.com/PDFs/sinton-epvsc16-pcd.pdf>. (Cité pages 199 et 230.)
- [217] Andres CUEVAS et Jason TAN : Analytical and computer modelling of sunsVoc silicon solar cell characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6–7):958–960, juin 2009. ISSN 0927-0248. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024808004248>. (Cité pages 199 et 230.)
- [218] M. E. GUEUNIER, C. LONGEAUD et J. P. KLEIDER : Modulated photocurrent to characterize the density of states of thin film semiconductors in the recombination regime. *The European Physical Journal Applied Physics*, 26(2):75–85, mars 2004. ISSN 1286-0042, 1286-0050. URL <http://www.epjap.org/10.1051/epjap:2004025>. (Cité page 206.)
- [219] C LONGEAUD et S TOBBECHE : The influence of hopping on modulated photoconductivity. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(4):045508, janvier 2009. ISSN 0953-8984, 1361-648X. URL <http://iopscience.iop.org/0953-8984/21/4/045508>. (Cité page 206.)

Communications de l'auteur

Articles parus

1. *Influence of a-Si:H/ITO Interface Properties on Performance of Heterojunction Solar Cells.* **Lachaume, R.**, Favre, W., Scheiblin, P., Garros, X., Nguyen, N., Coignus, J., Munoz, D., Reimbold, G., 2013. *Energy Procedia* 38, pages : 770-776. doi :10.1016/j.egypro.2013.07.345
2. *Impact of bulk defects in hydrogenated amorphous Si layers on performance of high efficiency Heterojunctions solar cells assessed by 2D modeling.* **Lachaume, R.**, Coignus, J., Garros, X., Scheiblin, P., Munoz, D., Reimbold, G., 2012. Dans : 13th International Conference on Ultimate Integration on Silicon (ULIS), pages : 97-100. doi :10.1109/ULIS.2012.6193366
3. *Influence of the transparent conductive oxide layer deposition step on electrical properties of silicon heterojunction solar cells.* Favre, W., Coignus, J., Nguyen, N., **Lachaume, R.**, Cabal, R., Muñoz, D., 2013. *Applied Physics Letters* 102, pages : 181118-181122. doi :doi :10.1063/1.4804985
4. *First investigation of quantum effects in heterojunction solar cells.* Coignus, J., Singer, J., Baudrit, M., **Lachaume, R.**, Garros, X., Thony, P., 2011. Dans : 11th International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD), pages : 23-24. doi :10.1109/NUSOD.2011.6041117
5. *Key issues for accurate simulation of a-Si:H / c-Si heterojunction solar cells.* Coignus, J., Baudrit, M., Singer, J., **Lachaume, R.**, Muñoz, D., Thony, P., 2011. *Energy Procedia* 8, pages : 174-179. doi :10.1016/j.egypro.2011.06.120

Actes de conférences internationales

1. *Influence of a-Si:H/ITO Interface Properties on Performance of Heterojunction Solar Cells.* **Lachaume, R.**, Favre, W., Scheiblin, P., Garros, X., Nguyen, N., Coignus, J., Munoz, D., Reimbold, G., présenté à « 3rd International Conference on Silicon Photovoltaics (SiliconPV) », Hamelin (Allemagne), Mars 2013.
2. *In-depth electrical and physical characterization of ITO electrodes for photovoltaic and display applications.* **Lachaume, R.**, Garros, X., Scheiblin, P., Rodriguez, G., Blachier, D., Favier S., Coignus J., Leroux C., Favre, W., Gobil, Y., Mur, P., Munoz, D., Reimbold, G., présenté à « IEEE 43rd Semiconductor Interface Specialists Conference (SISC) », San Diego (États-Unis), Décembre 2012.
3. *Impact of bulk defects in hydrogenated amorphous Si layers on performance of high efficiency Heterojunctions solar cells assessed by 2D modeling.* **Lachaume, R.**, Coignus, J., Garros, X., Scheiblin, P., Munoz, D., Reimbold, G., présenté à « IEEE 13th International Conference on Ultimate Integration on Silicon (ULIS) », Grenoble (France), Mars 2012.

Contribution à la caractérisation électrique et à la simulation numérique des cellules photovoltaïques silicium à hétérojonction.

Résumé La technologie des cellules photovoltaïques silicium à hétérojonction (HET) a montré un intérêt croissant ces dernières années. En alliant les avantages des technologies couches minces et silicium cristallin (c-Si), elle permet un meilleur compromis coûts-performances que les cellules purement c-Si. Cette thèse a pour but d'améliorer la compréhension des mécanismes physiques qui régissent les performances de ces cellules, en mettant à profit des compétences spécifiques de caractérisation et de simulation issues de la microélectronique. Nos travaux se focalisent sur l'étude de la face avant de la cellule HET de type n , composée d'un empilement de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) et de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Nous commençons par une étude théorique et expérimentale de la conduction des couches d'a-Si:H en fonction de la température, du dopage et des défauts qu'elles contiennent. Prendre en compte l'équilibre dopant/défaut de ces couches est primordial mais nous montrons aussi que le travail de sortie des électrodes en contact, comme l'ITO, peut influencer fortement sur la position du niveau de Fermi dans les films nanométriques d'a-Si:H. Nous présentons ensuite une évaluation de sept techniques de caractérisation du travail de sortie afin d'identifier les plus adaptées à l'étude de semiconducteurs dégénérés tels que l'ITO. Nous montrons notamment l'intérêt de techniques originales de la microélectronique comme les mesures de capacité $C(V)$, de courant de fuite $I(V)$ et de photoémission interne (IPE) sur des empilements ITO/biseau d'oxyde/silicium. Nous mettons clairement en évidence que les propriétés volumiques de l'ITO peuvent être optimisées, mais que les interfaces ont un effet prépondérant sur les valeurs de travaux de sortie effectifs (EWF) extraits. Une bonne cohérence globale a été obtenue pour les techniques $C(V)$, $I(V)$ et IPE sur biseau de silice (SiO_2) ; les valeurs extraites ont notamment permis d'expliquer des résultats expérimentaux d'optimisation des cellules. Nous montrons que la tension de circuit ouvert (V_{oc}) des cellules est finalement peu sensible au travail de sortie, contrairement au Facteur de Forme (FF), grâce à la couche d'a-Si:H. Plus cette dernière est dopée, défectueuse et épaisse, plus elle est capable d'écranter les variations électrostatiques d'EWF. Aussi, le travail de sortie doit être suffisamment élevé pour pouvoir réduire les épaisseurs de couche p d'a-Si:H et ainsi gagner en courant de court-circuit (J_{sc}) sans perdre en FF ni V_{oc} . Enfin, il nous a été possible d'appliquer cette méthodologie à d'autres oxydes transparents conducteurs (TCO) que l'ITO. Le meilleur candidat de remplacement de l'ITO doit non seulement présenter une transparence optique élevée, être un bon conducteur et avoir un fort travail de sortie effectif, mais il faut également prêter une attention particulière à la dégradation éventuelle des interfaces causée par les techniques de dépôt.

Mots-clés cellule photovoltaïque silicium à hétérojonction ; travail de sortie ; simulation numérique ; caractérisation électrique ; oxyde transparent conducteur ; silicium amorphe hydrogéné

Contribution to the electrical characterization and to the numerical simulation of the silicon heterojunction solar cells.

Abstract By combining the advantages of thin-films and crystalline silicon (c-Si), the silicon heterojunction solar cell technology (HET) achieves a better cost-performance compromise than the technology based only on c-Si. The aim of this thesis is to improve the understanding of the physical mechanisms which govern the performance of these cells by taking advantage of specific characterization and simulation skills taken from microelectronics. Our study focuses on the front-stack of the n type cell composed of thin layers of indium tin oxide (ITO) and hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H). We begin with a theoretical and experimental study of the conductivity of a-Si:H layers as a function of temperature, doping concentration and bulk defects density. It is important to properly take into account the dopant/defect equilibrium of these layers but we also show that the work function of the electrodes in contact, such as the ITO, can strongly influence the Fermi level in the nano-films of a-Si:H. Then, we evaluate seven characterization techniques dedicated to the work function extraction in order to identify the most suitable one for studying degenerate semiconductors such as the ITO. We particularly show the interest of using original microelectronics techniques such as capacitance $C(V)$, leakage current $I(V)$ and internal photoemission (IPE) measurements on ITO/bevel oxide/silicon test structures. We clearly demonstrate that the ITO bulk properties can be optimized, yet the interfaces have a major influence on the extracted values of the effective work function (EWF). A good overall consistency has been obtained for $C(V)$, $I(V)$ and IPE measurements on a silicon dioxide bevel (SiO_2) ; the extracted values enabled us to explain experimental results concerning the optimization of HET cells. We show that the open circuit voltage (V_{oc}) of these devices is finally barely sensitive to work function, unlike the Fill Factor (FF). This is due to the a-Si:H layer. The more it is doped, defective and thick, the more it is able to screen the electrostatic variations of EWF. Thus, EWF must be sufficiently high to be able to reduce the p a-Si:H layer thickness and, in turn, to gain in short-circuit current (J_{sc}) without losing either in FF or V_{oc} . Finally, we successfully applied this methodology to other types of transparent conductive oxides (TCO) differing from ITO. The best candidate to replace ITO must not only have a high optical transparency, be a good conductor and have a high EWF, but we must also pay close attention to the possible interface degradations caused by the deposition techniques.

Keywords silicon heterojunction solar cell ; work function ; numerical simulation ; electrical characterization ; transparent conductive oxide ; hydrogenated amorphous silicon